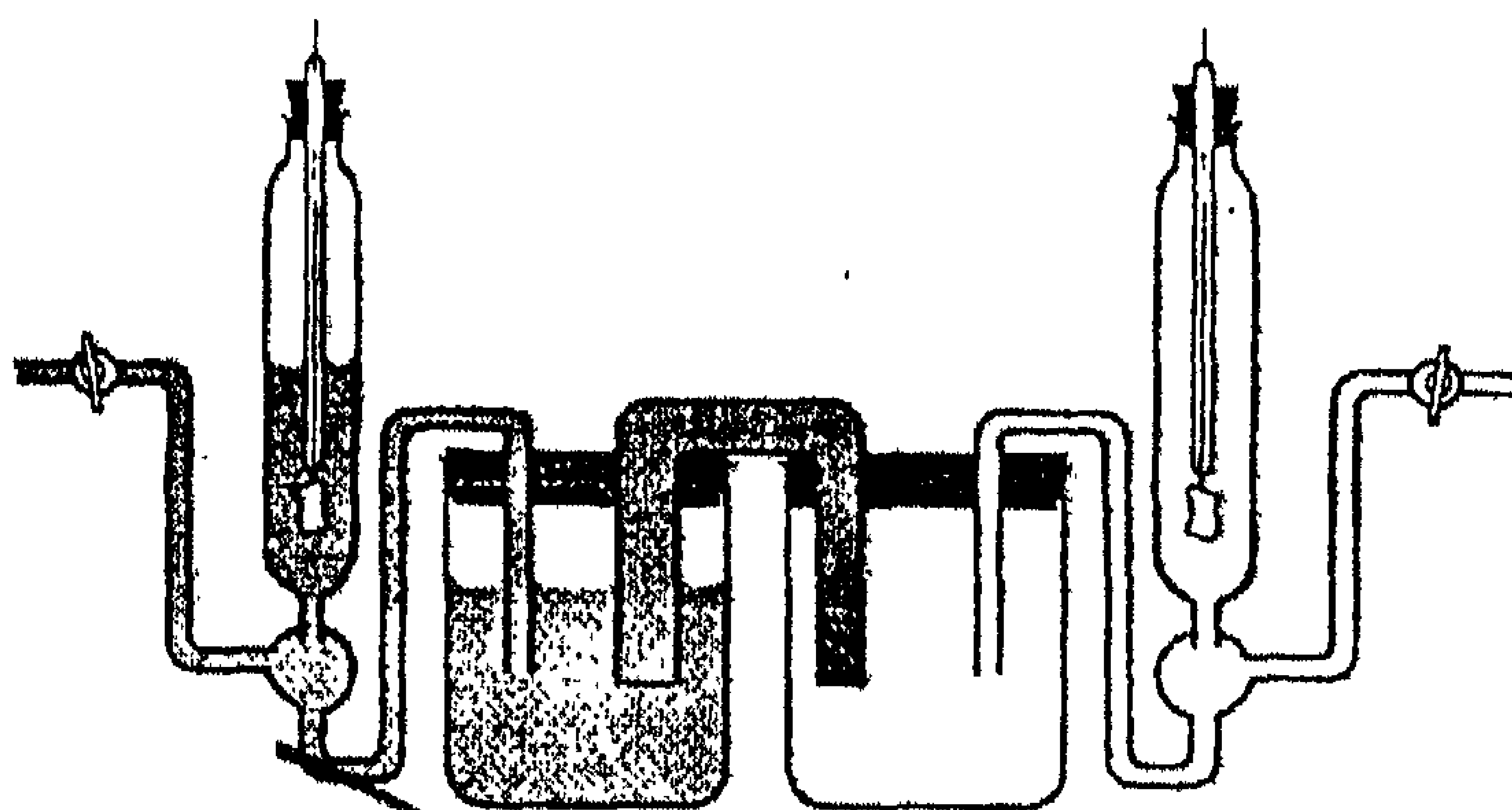
أسس الكيمياء الكهربية

أ . د / محمد مجدي واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

Electrochemistry



أسس الكيمياء الكهربية



أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

2010

الناشـر

دار طيبة للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية

23 شارع الفريق إبراهيم ـ متفرع من مكرم عبيد ـ مدينة نصر ـ القاهرة ج.م.ع

تليفون: 22725312 ـ 22725376 ـ 26706912 (02)

رقم الإيداع : 2007/19960

اسم الكتاب : اساس الكيمياء الكهربية

تأليف: أ. د. محمد مجدى واصل

23 شارع الفريق محمد إبراهيم - متفرع من مكرم عبيد – مدينة نصر القاهرة ج.م.ع
تليفون : 22725312-222725376- 226706912 (02)
فاكس : 226706912(02)

الطبعة الثانية 2010

إهـــداء

إلى روح أبى وأمى.....

الى زوجتى وأولادى .....

الى أحفادى: نورالدين ..... ومحمد ...... وجنى

الى كل الباحثين والدارسين ....

في مصر والعالم العربي ....

المؤلـف

أ. د محمد مجدي واصل

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ رَبَّنَا لَا تُؤَاخِذْنَآ إِن نَّسِينَآ أَوْ أَخْطَأْنَا ﴾

صدق الله العظيم

اللهم ذكرني ما نسيت
وعلمني ما جهلت
وانفعني بما علمتني
يا رب

قال عمر بن الخطاب " رضي الله عنه "

ما كانت الدنيا هم رجل قط ، إلا لزم قلبه أربع خصال :

- فقر لا يدرك غناه ...
- وهم لا ينقضي مداه ...
- وشغل لا ينفذ أولاه ...
- وأمل لا يبلغ مداه ...

تقديم

يمكن أن نعرف الكيمياء الكهربائية بأنها دراسة التأثيرات الكيميائية الناجمة عن مرور التيار الكهربائي وتعد جسرًا بين الديناميك الحراري وبقية الكيمياء . كذلك فإنها تمكننا من دراسة التفاعلات الأيونية وخصوصًا تلك التفاعلات الحادثة على سطوح الأقطاب ودراسة المحاليل الالكتروليتية والظواهر الناشئة على الأقطاب ودراسة المحاليل الالكتروليتية والظواهر الناشئة على الأقطاب المغمورة في تلك المحاليل . ومن أولى الدراسات الخاصة بالكيمياء الكهربائية هي ظاهرة التحليل الكهربائي Electrolysis حيث يرافق حدوثها تلقائية التفاعل الكيميائي تحت تأثير مباشر من قبل التيار الكهربائي .

وتعطي الكيمياء الكهربائية معلومات عن عدد من الظواهر مثل تنقية المعادن وتآكلها Corrosion وما يسبب هذا التآكل، ودراسة خلايا الوقود والخلايا المولدة للكهرباء مباشرة من الوقود . ولا ننسى هنا دور الكيمياء الكهربائية في معرفة القوة الدافعة للكهربائية لحصول تفاعلات التأكسد والاختزال والاستفادة منها في تحديد قيم الحامضية (pH) ومعرفة السلوك الكيميائي للعناصر . كما وتوجد تطبيقات كثيرة جدًا، ومتعددة للكيمياء منها عملية الطلاء الكهربائي ودراسة ظاهرة الامتزاز، ودراسة معقدات الأيونات الفلزية .

إضافة إلى ما تقدم يعد موضوع الكيمياء الكهربائية من التطبيقات المهمة جدًا في الكيمياء التحليلية واللاعضوية والعضوية والحياتية فضلاً عن الفروع الأخرى من الكيمياء . وقديما كان كل اهتمام الباحثين هو دراسة المحلول الأيوني الذي يحيط

بالسطح البيني الذي من دراسته استخلصوا تشخيص الكيمياء الكهربائية . في تلك المدة تم التفريق بين ما يسمى بـ Ionics و Electrodics فالأولى تعني دراسة الأيونات في المحلول وكذلك في السوائل الناتجة من انصهار المواد الصلبه المتكونة من أيونات، أما الأخيرة فتختص بالمنطقة بين الموصلين الالكتروني والأيوني وكذلك بانتقال الشحنات الكهربائية عبرهما . ومن الكيمياء الكهربائية .

وكانت بداية معرفة علم الكيمياء الكهربائية من قبل العالم فراداي والذي حقق من خلال قوانينه تقدمًا كبيرًا في العلم، ولقد كان للاكتشافات التي قام بها كل من العلماء جلفاني وفولتا وفراداي ولوبلانك واستفالد وتافل أثر كبير على مستقبل علم الكيمياء الكهربائية من خلال فهم سرعة التفاعلات في الخلايا الكهروكيميائية كدالة لفروق الجهد عبر الخلايا، ومن ثم معالجة الثرموديناميكية للخلايا الكهروكيميائية عند الاتزان . وبعد ذلك أصبح اتجاه الكيمياء الكهربائية نحو الحركية الجزيئية على السطوح البينية وتأثيرها على انتقال الالكترونات بين القطب والجسيمات الموجودة في محلول الطبقة المجاورة للقطب .

واخيرا أصبح الاهتمام كبيرًا بموضوع الكيمياء الكهربائية الكمية Quantum Electrochemistry ودراسة مدى سرع انتقال الشحنة على السطوح البينية بين القطب – محلول القطب، ولعبت الكيمياء الكهربائية دورًا مهمًا في الطاقة الفضائية، واستقرارية المواد، ووظيفة الخلايا البايولوجية، وصناعة النايلون وانتقال المركبات المختلفة، مثل مركبات الفضاء وغيرها .

وفي السنوات الحديثة، فإن علم الكيمياء الكهربائية قد تعرض لتطور كبير، والدليل هو تقدم الدراسات النظرية والعملية لحركية الأقطاب، وتحضير أنواع جديدة من أقطاب الغشاء الانتقالية الأيونية وتطوير أنواع جديدة من البطاريات وخلايا الوقود والتقدم في فهم الكيمياء الكهربائية في الكائنات الحية وغيرها .

ومن خلال تطور هذا العلم، فلقد اكتشفت عدة أنواع من التقنيات الكهروكيميائية . فمثلاً في مجال الصناعة فلقد طورت الطرق المستخدمة فيها للتحليل المستمر بحيث أنه تحت الظروف العادية يكون في الإمكان الحصول على تراكيز متناهية في الصغر . وعند استخدام الترسيب الكهربائي وعكس الأقطاب، تكون في الإمكان تمديد حدود الحساسية للكيمياء الكهربائية بكمية تصل إلى ثلاث أو أربع مرتبات أي بمستوى جزء من البليون ppb .

وفي الترسيب الكهربائي ترسب الفلزات على سطوح الأقطاب ويتم إيجاد أوزانها حيث يعد وزن الفلز المترسب مقياسًا لتركيز الفلز الموجود أصلاً في المحلول . والتقنية التي يطلق عليها بالكولومتري Coulometry فيتم استخدام قوانين فراداي لإيجاد كمية الفلزات . وعند قياس كمية من الكهربائية مطلوبة لاختزال (أو أكسدة) عينة معينة فيمكن إيجاد كمية المادة الالكتروليتية المختزلة .

ومن خلال قياسات الذبذبة Oscillometry يتم حساب التغيرات في تركيب العينة باستخدام تيار متغير ذي تردد عال ويتم قياس توصيلية أو ثابت عازل العينة ويحسب التغير في التركيب وذلك من التغيرات في الخواص الفيزيائية .

ومما دعا إلى إعداد هذا الكتاب تلك الأهمية الكبيرة التي أشرت إليها سابقًا وكذلك الحاجة الماسة للطلاب والباحثين والعاملين في مجالات الصناعة المختلفة والمستشفيات والمعامل وتحلية المياه والبتروكيماويات وغيرهم ، إلى وجود مرجع باللغة العربية في هذا التخصص . ويحتوي هذا الكتاب على تسعة أبواب هي :

التحليل الكهربائي – الخلايا الكهروكيميائية – تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية – تطبيقات معادلة نيرنست – التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات – علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة – الظواهر الكهروحركية – التحليل الكيميائي بالطرق الكهربائية – التآكل . بالإضافة إلى

قائمة كبيرة بالمصطلحات العلمية في مجال الكيمياء الكهربية . وأدعو الله عـز وجـل أن أكون قد وفقت في عرضي لهذا الموضوع الهام علميًا وصناعيًا وأن يكـون هـذا الكتـاب إضافة جديدة إلى المكتبة العلمية العربية .

والله ولي التوفيق .

المؤلف

أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

الباب الأول :

التحليل الكهربائى (Electrolysis)

مقدمــة

قانونــا فــاراداي

الخلية الفولتائية

نظرية نيرنست

مكونات الخلية الكهربائيــة

جهد القطب

الخلية غير العكسية

الخلية العكسية

أنواع الأقطاب العكسية

قطب التأكسد والاختزال

خلايا الخزن

عمليات التحلل الكهربائي

(أ) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم

خلية الزئبق

الخلايا ذات الحواجز

التحلل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

(ب) التحلل الكهربائي لكلوريد الهيدروجين

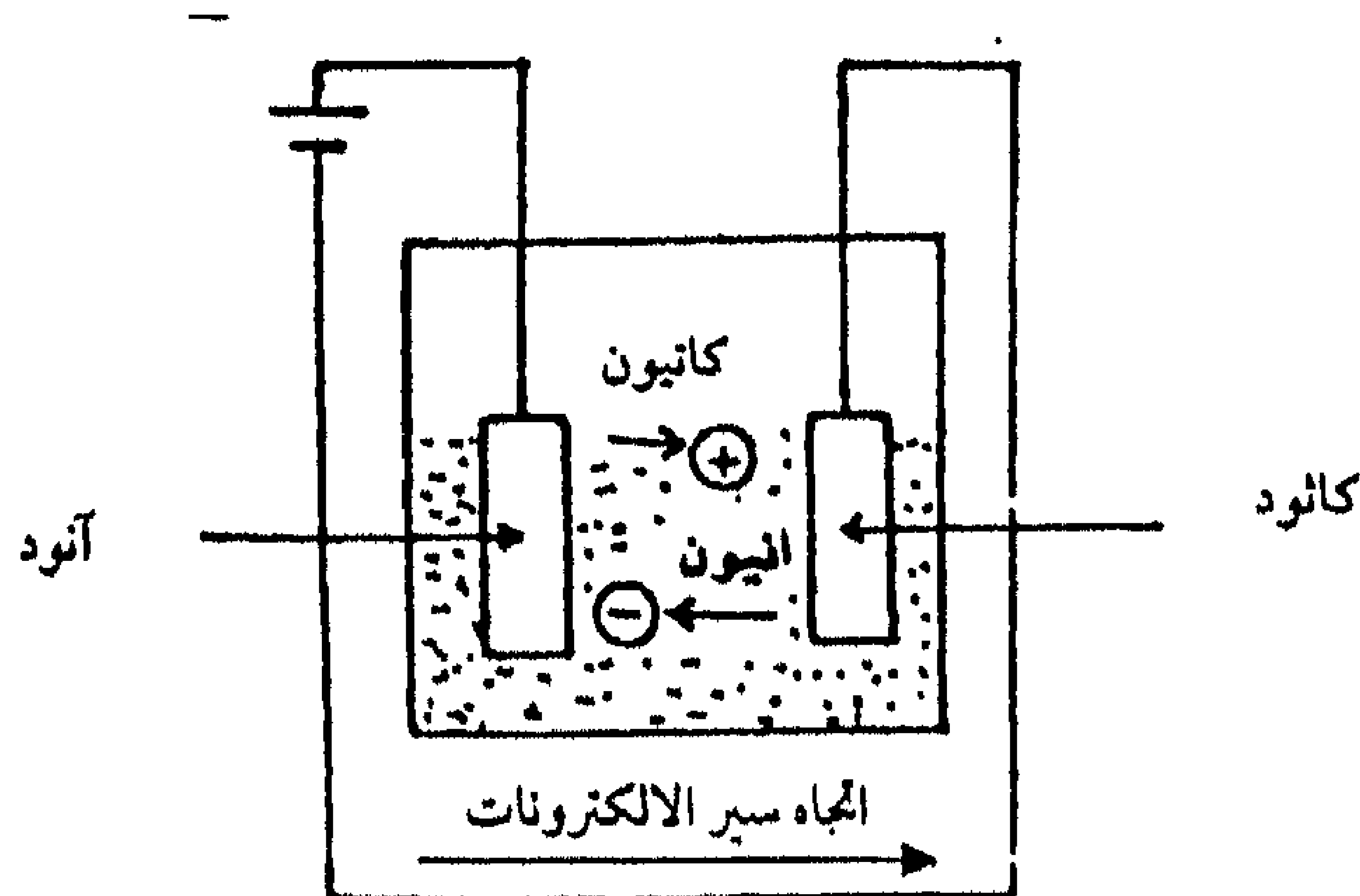
الباب الأول :

التحليل الكهربائي (Electrolysis)

مقدمة :

التحليل الكهربائي عبارة عن مجموعة من التغيرات التي تطرأ على الكترونات الـذرة أو التغييرات التـي تطـرأ عـلى المركبـات الالكترونيـة بفعـل التيـار الكهربـائي. والمعـروف أن الكترونات الأغلفة الخارجية للفلزات شبه حرة وتـستطيع بتـأثير التيـار الكهربـائي الحركـة والانتقال. لذلك تعتبر الفلزات كموصلات فلزية **Metallic Conductors** وتـسمى أيـضًا بالموصلات الالكترونية **Electronic Conductors** .

وتعتبر محاليل الأحمـاض والقواعـد والأمـلاح ومنـصهرات الأمـلاح مـن الموصـلات الإلكتروليتيـة **Electrolytic Conductors** ويرجـع نقـل التيـار الكهربـائي في المعـدل الالكتروليتي إلى حركة الأيونات وكما يبين في الشكل التالي:



حيث يغمر لوحان من الفلز في محلول الكتروليتي ويتصلان من الخارج بمصدر كهربائي فعند إمرار التيار الكهربائي تنبع الكترونات من أحد اللوحين وتسرى في السلك الخارجي باتجاه اللوح الآخر. ويسمى اللوح الذي تنبع منه الالكترونات بالأنود **Anode**. ويسمى اللوح الذي يستلم الالكترونات بالكاثود .

وعلى هذا الأساس يمكن اعتبار مصدر التيار الكهربائي كمضخة كابسة ماصة. حيث تمتص الالكترونات من القطب الأنود وترفعها نحو القطب الكاثود. وتتحرك الأيونات الموجبة داخل المحلول الالكتروليتي في الوقت نفسه نحو الكاثود لتكتسب منه الالكترونات تتعادل. تسمى الأيونات الموجبة المتنقلة نحو الكاثود بالكاتيونات **Cations** وتسمى الأيونات السالبة المتنقلة نحو الكاثود بالكاتيونات **Cations** وتسمى الأيونات السالبة المتنقلة نحو الأنود بالأنيونات .

ومن جانب آخر يمكن اعتبار ما يحدث عند القطب الأنود كعملية تأكسد. حيث تزداد الشحنات الموجبة للذرة نتيجة انتقال الالكترونات. وما يحدث عند القطب الكاثود هو عملية اختزال حيث يقل عدد تأكسد الذرة. وعندما يمرر تيار كهربائي خلال محلول أو منصهر الكتروليتي تتجه أيونات الالكتروليت نحو الأقطاب الكهربائية التي تحمل شحنة معاكسة لشحنات الأيونات حيث تتعادل الشحنات وتتحول الأيونات إلى ذرات تترسب أو تتفاعل مع ماء المحلول أو مع مادة الأقطاب المستعملة أو تتحد الأيونات فيما بينها مكونة جزيئات غازية .

وتجري عملية التحلل الكهربائي بصورة عامة في جهاز خاص يطلق عليه الخلية الكهروكيميائية مثل الخلية الالكتروليتية تتحول فيها الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية أو يطلق على الجهاز الخلية الجلفانية. تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية .

ويحدث التفاعل في الخليتين بنفس الطريقة إلا أن نصفي التفاعل في الخلية الجلفانية قد يفصل عن بعضهما بطريقة تسمح بمرور الالكترونات خلال دائرة خارجية .

ووجد أن عملية تحلل كبريتات النحاس تتم في خلية كهروكيميائية بسيطة تسمى خلية هوفمان. وهي عبارة عن حوض يحتوي على محلول مائي لكبريتات النحاس وقطبان من الجرافيت. فعند إمرار التيار الكهربائي في الخلية يتكون مجال كهربائي بين القطبين تتجه وجود أيونات النحاس الموجبة وأيونات الكبريتات السالبة والناتجة عن تفكك كبريتات النحاس نحو الأقطاب المعاكسة لها في الشحنة .

حيث يكتسب أيونات النحاس عن القطب السالب الالكترونات ويتحول إلى ذرة النحاس وهي تترسب. ويفقد أيون الكبريتات الكتروناته الزائدة عند القطب الموجب ويتحول إلى جذر متعادل غير ثابت ويتفاعل مع الماء مكونًا حامض الكبريتيك وغاز الأوكسجين. وتوضح المعادلات التالية مجموعة التفاعلات الكيميائية التي تتم في الخلية الكهروكيميائية تفكك الالكتروليت بالإذابة .


$$CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$$

$$SO_4^{''} - 2e \longrightarrow SO_4$$

$$SO_4 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + {}^1/_2\, O_2$$

قانونا فاراداي :

ويرجع الفضل في دراسة العمليات الكهربائية إلى العالم الإنجليزي فاراداي **Faraday** وقد تمكن من استنتاج قانونين مهمين .

الأول : أن وزن العنصر المتحرر من التحليل الكهربائي عند أحد الأقطاب يتناسب طرديًا مع كمية التيار الكهربائي المار خلال المحلول. ويدل ذلك على أن مقدار التغير الكيميائي الذي يحدث عند الكاثود أو الأنود يتناسب مع كمية التيار الكهربائي الذي يمر في المحلول .

ويدل التغير الكيميائي على ترسب الفلز عند الكاثود أو تحرر الغاز عند أي من القطبين.

ويمكن التعبير عن التغير الكيميائي بالعلاقة التالية : $W \alpha Q$

حيث أن W = وزن المادة المترسبة أو المتحررة .

Q = كمية التيار الكهربائي المارة في المحلول (كولوم) .

والكولوم عبارة عن الكمية الكهربائية الناتجة عن مرور تيار شدته أمبير واحد ولمدة ثانية واحدة . إذن : $W \alpha i \times t$

i = شدة التيار t = الزمن .

<u>الثاني</u> : أن إنتاج وزن مكافىء جرامي واحد من المادة يتطلب استهلاك فاراداي واحد. ويعني ذلك عند إمرار نفس الكمية من التيار الكهربائي في محاليل الكتروليتية مختلفة تتناسب وكميات التغيير الذي يحدث عند الأقطاب المختلفة طرديًا مع الأوزان المكافئة للمواد المترسبة أو المتحررة عند تلك الأقطاب. أي : $W \alpha e$

حيث e = الوزن المكافئ الغرامي وبربط المعادلتين معًا ينتج :

$$W \alpha i \times t \times e$$

وبرفع علامة التناسب تصبح المعادلة بالشكل التالي :

$$W = i \times t \times e / F$$

حيث $1 / F$ = ثابت التناسب ، F = عدد وحدات الفاراداي . وهو يشمل مقدار التيار الكهربائي اللازم لتحرير وزن مكافئ جرامي من أي عنصر وتبلغ قيمته بصورة تقريبية 96500 كولوم .

ويمكن تطبيق قوانين فاراداي في درجات الحرارة المنخفضة والعالية والظروف العادية وكذلك في المحاليل المائية وغير المائية ومنصهرات الأملاح . ولإيجاد التوصيل الالكتروليتي يمكن الاستعانة بالتوصيل النوعي بدلالة المقاومة الكهربية وطول السلك ومساحة مقطعة كما في المعادلة التالية .

$$R = r \left(\frac{l}{a} \right)$$

r = المقاومـــة النوعيـــة (أوم / ســـم) Specific Resistance ، l طـــول الـــسلك .

a = مساحة مقطع السلك (سنتمترًا مربعًا) . والتوصيل الكهربائي هو مقلوب المقاومـة R.

أي أن : $L = \acute{C} \left(\frac{l}{a} \right)$

L = التوصيل النوعي . Ć = مقلوب المقاومة .

ولإيجاد التوصيل المكافئ يمكن ربط التوصيل النوعي بعامل التركيز:

التوصيل الكهربائي = L / C ، C = التركيز

ويزداد التوصيل المكافئ لمحلول الالكتروليتي بازدياد تخفيفه ويبلغ أقصى قيمة لـه عنـد تخفيف المحلول إلى ما لا نهاية من المرات. ويمكـن اسـتعمال نـوع آخـر مـن التوصـيل وهـو التوصيل الجزيئي. ويعني توصيلية سنتمتر مكعب من المحلول الحاوي على مول واحـد مـن الالكتروليتـين المـذاب . ولإيجـاد التوصـيل النـوعي يمكـن الاسـتعانة بجـسر وتـستون Wheatstone وخلية التوصيل .

حيث يثبت عادة قطبان من البلاتين داخل وعاء زجاجي ويغطي القطبان بطبقـة رقيقـة من البلاتين الأسود لتقليل الاستقطاب الذي ينشأ عند قياسات التوصيل. يتـصل كـل لـوح بواسطة سلك بمصدر التيار أو بجسر ونستون .

الخلية الفولتائية : Voltaic – Cell :

تتكون الخلية من قطبين مرتبطين بسلك خارجي. ويتكون كل قطب من موصلين أحدهما الكتروني والثاني الكتروليتي . ويسمى فرق الجهد الناتج عند سطح الالتقـاء بجهـد القطـب Electrode Potentiol ويتكون جهد الخلية من المجموع الجـبري لجهـد القطبـين. ويـسمى فرق الجهد بين قطبي الخلية بالقوة الدافعة الكهربائية Electro Motive Force (E . M . F).

، تـصنف الخلايـا الفولتائيـة إلى خلايـا عكـسية Reversible Cells وخلايـا غـير عكـسية Irreversible Cells .

نظرية نيرنست : Nernst Theory :

بين نيرنست أنه لا يوجد معدن عديم الذوبان مطلقًا. وعند وضع قطعة من النحاس في الماء. فإن بعض ذراته ستترك الكتروناته وتدخل الماء على هيئة أيونات النحاس الموجبة تاركة زيادة من الشحنات السالبة على القطب المعدني مكونة فرقًا في الجهد بين المعدن والمحلول. ويعود في الوقت نفسه قسم من الأيونات الموجبة إلى القطب وتسترجع الكتروناتها وتترسب على المعدن كالنحاس ويحدث في النهاية توازن بين الأيونات التي تنتقل إلى المحلول والتي تعود إلى القطب ثانية كما يلي :



$$Cu^{o} \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$$

وفي حالة وجود محلول ملح مركز للنحاس فإن ميل الأيونات النحاسية إلى الترسيب كفلز هو أكبر من ميل النحاس للذوبان كأيوناته. وعلى هذا الأساس يعتبر قطب النحاس موجب الشحنة. ويظهر الخارصين ميلاً أعلى من النحاس بالدخول في المحلول كأيونات موجبة. ويكون تركيزه في المحلول أعلى كثيرًا قبل حدوث التوازن .

ويعتبر الهيدروجين أيضًا كمعدن وذلك بتكوينه أيونات موجبة في الماء. وعند الاستعانة بقانون الديناميكا الحرارية يمكن إيجاد العلاقة بين جهد القطب وتركيز (فعالية) أيونات المعدن في الماء .



$$Cu^{o} \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$$

$$K = a\,Cu^{++} / a\,Cu^{o} \qquad \ldots\ldots. (1)$$

K = ثابت الاتزان الكيميائي .

a = الفعالية Activity لكل من المواد المتفاعلة والناتجة .

ويمكن أيضًا أن نربط بين ثابت الاتزان الكيميائي ومقدار التغيير في الطاقة وبالشكل التالي :

$$\Delta F = \Delta F^{o} + RT\ln k \quad \ldots\ldots. \quad (2)$$

= ΔF التغيير في الطاقة الحرة .

= ΔF^{o} التغيير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية .

= R ثابت الغاز و = T درجة الحرارة المطلقة .

وكما هو معروف أن النقص في الطاقة الحرة يساوي الشغل الكهربائي المنجز .

$$\Delta F = - nFE \quad .... \quad (3)$$

= n عدد الالكترونات المتنقلة في التفاعل .

= F رقم فاراداي = 96496 كولومب .

= E الجهد (الفولت) .

ومن المعادلة (3 ، 2) ينتج :

$$- nFE = - nFE_0 - RT\ln \frac{aCu^{++}}{aCu^{o}}$$

أي :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{aCu^{++}}{aCu^{o}}$$

وبالتعويض عند قيمتي F . R

$$E = E_0 - \frac{(2.303)(8.315)T}{(n)(96.496)} \log \frac{aCu^{++}}{aCu^{o}}$$

وعند درجة حرارة 25° م أو 298.15 كلفن

$$E = E_0 - \frac{(2.303)(8.315)(298.15)}{(n)(96496)} \log \frac{aCu^{++}}{aCu^{o}}$$

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{aCu^{++}}{aCu^{o}}$$

$$E = E_o - \frac{0.05916}{n} \log k \qquad .... \qquad (4)$$

وتسمى المعادلة (4) بمعادلة نيرنست

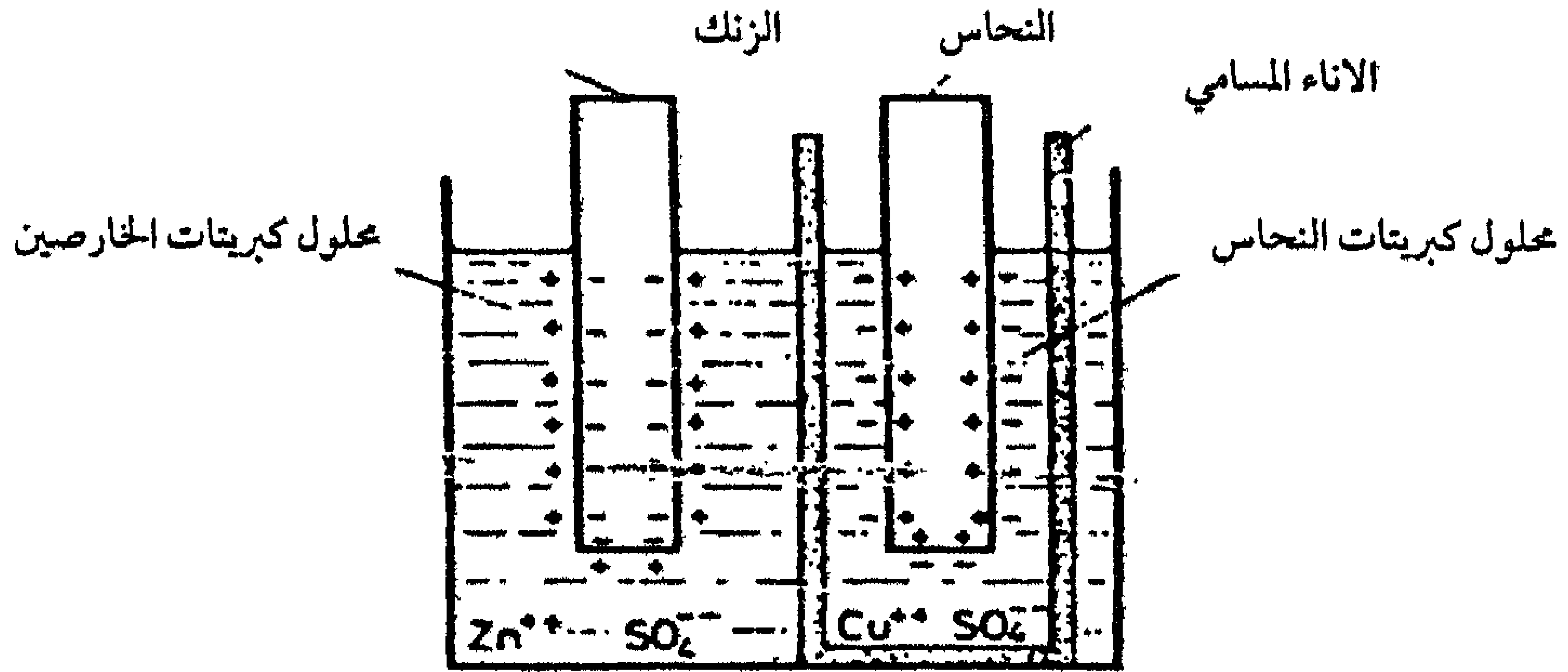
مكونات الخلية الكهربائيـــة :

ذكرنا من قبل أن الخلية الكهروكيميائية تتكون من أقطاب وحواجز مثبتة داخل أحواض خاصة. حيث تصنع الأقطاب عادة من مواد جيدة التوصيل للتيار الكهربائي وذات مقاومة عالية للتأثيرات الكيميائية والآلية والحركية وتكون خاملة وهي تقوم بنقل الالكترونات من المحلول الالكتروليتي أو إليه دون أن يطرأ عليها أي تبدل وقد تكون فعالة وتقوم بإذابة أو ترسب المادة خلال عملية التوصيل الكهربائي. ومن المواد الشائعة الاستعمال: الفحم والبلاتين والنحاس والنيكل والرصاص وأكاسيد بعض الفلزات .

وينبغي أن تتصف الحواجز التي تستعمل في فصل الأقطاب عن بعضها داخل الخلية بوجود مسامات خاصة تسمح بمرور الأيونات بكفاءة عالية بكونها ذات مقاومة جيدة للتأثيرات الكيميائية والآلية. ومن المواد الشائعة الاستعمال هي الأسبست والسيراميكيك والسليكات وأكاسيد بعض الفلزات والسليلوز والأنسجة الصناعية وبعض أنواع البلاستيك . وتتصف الأحواض المستعملة لهذا الغرض بمقاومتها الجيدة للتأثيرات الكيميائية والآلية. ومن المواد المستعملة لصنعها هي الفحم والحديد والنحاس والنيكل والزجاج والسيراميك وبعض المنتوجات البلاستيكية .

جهد القطب : Electrode Potential :

يمثل الشكل التالي مخططًا لخلية كهروكيميائية مكونة من قطبين . الأول عبارة عن إناء مسامي يحتوي على قطب نحاسي مغمور في محلول كبريتات النحاس وموضوع داخل إناء أكبر يحتوي على القطب الثاني الذي يتكون من قطب الخارصين ومغمور في محلول كبريتات الخارصين .



خلية كهروكيميائية (جهد القطب)

ومن المعروف أن الأيونات الموجبة في الأقطاب المعدنية في حركة تذبذب مستمرة. وإذا توفرت لهذه الأيونات الطاقة الكافية فيمكنها ترك المعدن إلى المحلول المحيط تاركة عددًا من الالكترونات . مثلاً عندما يترك أيون الخارصين القطب المعدني إلى المحلول يترك وراءه زوجًا من الالكترونات وفي الوقت نفسه تنجذب بعض أيونات الخارصين من المحلول إلى القطب السالب ويترسب بعضها إلى أن يحدث إتزان كيميائي سريع بين أيونات الخارصين الموجبة في المحلول والمعدن. وفي حالة قطب النحاس الملامس لأيونات النحاس في المحلول يكون ميل أيونات النحاس إلى الترسيب أكثر من ميل أيوناته إلى الذوبان في المحلول . لذا فإن النحاس يصبح مشحونًا بشحنة موجبة عند غمسه في محلول كبريتات النحاس .

وقد اعتبر نيرنست **Nernst** بأن لكل معدن ضغطًا معينًا يسمى ضغط محلول المعدن **Solution Pressure** ويرجع هذا الضغط إلى مدى قابلية ذوبان المعدن وتركيز أيوناته في المحلول. وأن قابلية الذوبان تزداد بانخفاض تركيز أيونات المعدن من المحلول الملامس له. وعند انتقال أيونات المعدن الموجبة إلى المحلول يكتسب سطح المعدن شحنة سالبة وتزداد كثافة هذه الشحنة بازدياد قابلية ذوبان المعدن .

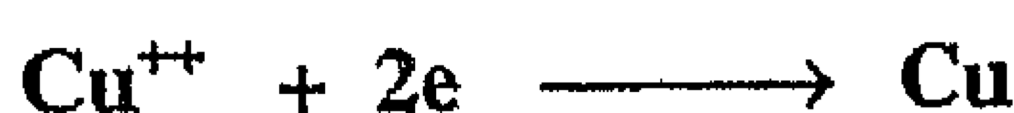
ويؤدي هذا الانتقال إلى تكوين جهد كهربي تتوقف قيمته على نوع المعدن وتركيز ودرجة حرارة المحلول أي تركيز أيوناته نسبة إلى جهد الأرض الذي قيمته صفر. مثلاً لجهد الخارصين في كبريتات الخارصين قيمة سالبة بينما لجهد النحاس في كبريتات النحاس قيمة

موجبة. تقل سالبية جهد الخارصين بزيادة تركيز أيوناته في المحلول بينما تـزداد إيجابيـة جهـد قطب النحاس بزيادة تركيز أيوناته .

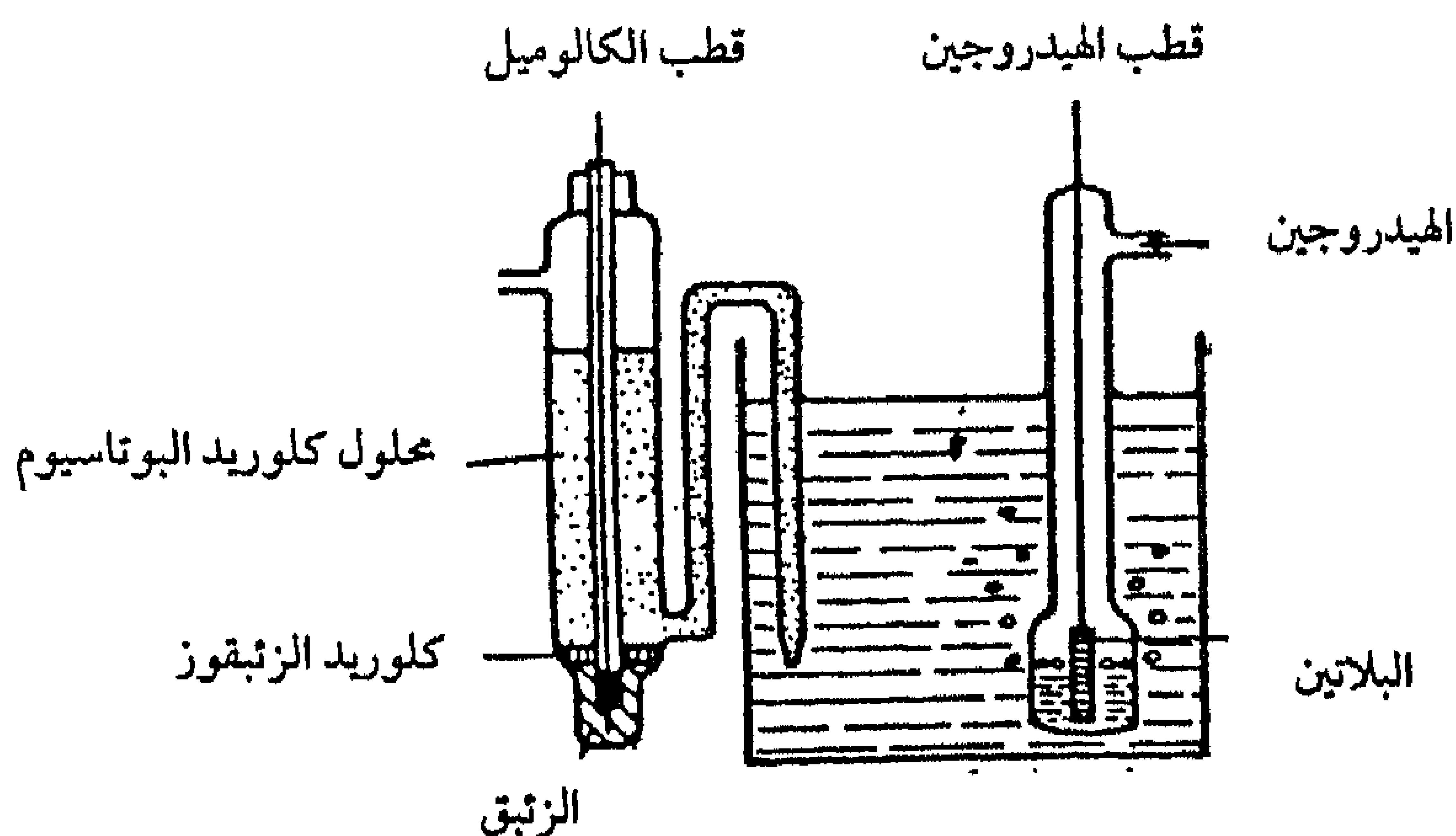
وعند توصيل القطبين في الشكل التالي من الخارج بسلك معدني تسرى الالكترونات من الخارصين إلى النحاس إلى أن يتـساوى جهـد القطبـين وأثنـاء سـير التفاعـل يـذوب قطـب الخارصين ويترسب النحاس على قطب النحاس .



$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e$$



$$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$$



أقطاب الهيدروجيـن والكالومـيل

ويقاس جهد القطب القياسي نسبة إلى جهد الهيدروجين القياسي الذي يقدر قيمته بصفر فولت. ويتكون قطب الهيدروجين القياسي بإمرار غاز الهيدروجين عند ضغط جو واحد فوق قطب من البلاتين مغطي بالبلاتين الأسـود ومغمـوس في محلـول حـامض الهيـدروكلوريك تركيزه واحد عياري مع مراعاة تشبع المحلول بالهيدروجين وتثبيت درجة الحرارة عنـد 25° م . ويمكن استعمالات وحدات فعالية بدلاً من وحدات تركيز ويشترط أن تكون فعالية الحامض واحدة حامضية واحدة (pH = 1) .

ومن المعروف أن الفعالية والتركيز يتـساويان في المحاليـل المخففـة جـدًا. لكـن محلـول حامض الهيدروكلوريك الذي فعاليته وحدة واحدة تكون قيمة تركيزه العيارية 1.2 .

ويفضل استعمال قطب الكالومل في التطبيقات العملية بدلاً من قطب الهيدروجين القياسي. يتكون قطب الكالومل من قطب زئبقي مغطي بالكالومل (كلوريد الزئبقوز) ومغموس في محلول عشر عياري من كلوريد البوتاسيوم وقليل من كلوريد الزئبقوز . ويمثل الشكل السابق رسمًا تخطيطيًا لقطبي الهيدروجين والكالومل .

ونجد أن لقطب الكالومل جهدًا مقداره (0.333) فولت نسبة إلى جهد قطب الهيدروجين القياسي الذي قيمته صفر فولت. وفي حالة كون فعالية الهيدروجين أقل أو أكثر من وحدة واحدة. فإن قيمة جهد قطب الهيدروجين لا تكون صفرًا. ويمكن حساب جهد قطب الهيدروجين اعتمادًا على التركيز بالمعادلة :

الجهد (فولت) = 0.059- × الدالة الحامضية .

وفي الجدول التالي قيم الجهد لبعض الأقطاب القياسية .

المعـــدن	جهد القطب (فولت عند 25^{o} م)
الصوديوم	2.714 _
المغنسيوم	2.37 _
الألمنيوم	1.66 _
الزنك	0.761 _
الكروم	0.740 _
الحديد	0.441 _
النيكل	0.236 _
القصدير	0.140 _
الرصاص	0.126 _
الرصاص	0.126 _
الهيدروجين	0.000
النحاس	0.339 +
الفضة	0.799 +
الزئبق	0.799 +

إن هذه القيم مقاسة على أساس أن المعدن نقي ومضمور في محلول يحتوي على أيون المعدن بقيمة وحدة فعالية واحدة. وتختلف قيمة الجهد لنفس القطب إذا كان المعدن مغطى بغشاء من الأوكسيد أو إذا اختلفت درجة الحرارة عن 25° م . أو إذا تغير محتوى أيونات المعدن في المحلول عن وحدة فعالية واحدة .

ولقد ترتيب المعادن استنادًا إلى جهد القطب القياسي لها في سلسلة تسمى السلسلة الكهروكيميائية. تتراوح السلسلة بين العناصر الفعالة والموجبة كهربائيًا والتي تقع في قمة الجدول السابق والعناصر غير الفعالة التي تقع في أسفل الجدول .

ويوجد في موضوع الكيمياء الكهربائية تلابس في المصطلحات ومعانيها. فمثلاً العنصر الموجب كهربائيًا هو الذي يكون أيونًا موجبًا بسهولة. لكن جهد قطبه بالنسبة إلى الهيدروجين كصفر يكون سالبًا. والمعدن الموجب كهربائيًا يحل المعدن الأقل إيجابية كهربائية. مثلاً الخارصين يقوم بترسيب النحاس من محلول ملح النحاس. والنحاس يحل محل الفضة في محلول ملح الفضة. بينما الألمنيوم لا يحل محل النحاس بالرغم من كون الألمنيوم أكثر إيجابية كهربائية .

ويرجع ذلك إلى وجود غشاء ثابت من الأوكسيد على سطح الألمنيوم يغير كثيرًا من قيمة الجهد. ويمكن تحطيم غشاء الأوكسيد على سطح الألمنيوم بواسطة أيون الكلوريد. لذلك فإن المعدن يظهر فعاليته الكيميائية الحقيقة في محلول ملح النحاس وفي وجود أيون الكلوريد . وينتج عن ذلك ترسيب النحاس وإذابة الألمنيوم. وبصورة عامة يعتبر الجهد الكهربائي لكل معدن موجبًا بالنسبة إلى المعدن الذي يقع تحته في الجدول السابق. وبوجه عام فإن المعادن ذات الجهد الكهربائي السالب تحل المعادن التي تقع تحتها في الجدول .

وتبعًا لذلك يتحرر الهيدروجين بواسطة المعادن التي سالبيتها الكهربائية أكبر منه. مثلاً يحل الصوديوم مثل الهيدروجين في المحاليل المتعادلة والقاعدية بينما النحاس والفضة لا يحرران الهيدروجين من المحاليل الحامضية . وتكون المعادن التي سالبيتها الكهربائية عالية تكون قابليتها للتفاعل مع الأوكسجين عالية لأن الإيجابية الكهربائية للأوكسجين عالية .

ويمكن حساب الجهد الكهربائي للمعادن في محاليل أيوناتها حسب نظرية نيرنست من المعادلة التالية :

بالنسبة إلى القطب الموجب :

$$E = E_0 + \frac{2.303\ RT}{nF} \log_{10}^{\alpha+}$$

وبالنسبة إلى القطب السالب :

$$E = E_0 - \frac{2.303\ RT}{nF} \log_{10}^{\alpha-}$$

= E الجهد الكهربائي للقطب . = E_0 الجهد الكهربائي القياسي . n – تكافؤ الأيون ،
= F عدد فراداي . a^-, a^+ = تركيز الأيون الموجب والسالب .

ويمكن الربط بين الجهد القياسي للقطب وثابت التوازن الكيميائي من جانب الديناميك الحراري :

$$\Delta F^o = RT\ln K \quad .... \quad (1)$$

= ΔF^o التغيير من الطاقة الحرة عند الظروف القياسية . = R ثابت الغاز
= T درجة الحرارة المطلقة . = K ثابت التوازن الكيميائي .

وتكون العلاقة بين تغيير الطاقة الحرة والشغل الكهربائي المنجز عند الظروف الاعتيادية بالشكل التالي :

$$\Delta F^o = nFE_0 \quad .... \quad (2)$$

حيث = n عدد الالكترونات المتنقلة في التفاعل . = F عدد فاراداي

= E_0 الجهد القياسي للقطب .

وبربط المعادلتين (2 ، 1) ينتج :

$$E_0 = \frac{0.05916}{n} \log K \quad .... \quad (3)$$

وكما هو معروف قد تتكون الخلية من أنصاف الخلايا ذات الجهود القطبية المختلفة. وعلى سبيل المثال عند توصيل نصف خلية نحاس قياسية مع نصف خلية خارصين قياسية بسلك معدني وجسر ملحي Salt Bridge فالخلية الناتجة تكون نتيجة التفاعلات التالية :





ويمكن حساب جهد الخلية والذي يساوي المجموع الجبري لجهد القطبين القياسين أي أن :

$$E_{o\ cell} = E_{o\ 1} + E_{o\ 2}$$

وبالاستعانة بجدول جهد الأقطاب القياسية :

$E_o = (+0.345) + (+0.762)$ $\therefore E_o = 1.107$ فولت

وبما أن التفاعل الكيميائي عند قطب النحاس هو تفاعل اختزالي لذلك تعكس العلاقة الجبرية لقيمة الجهد القياسي للنحاس . ويمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية (E.M.F) للخلية باستعمال معادلة نيرنست كما يلي :

$$E = E_o - \frac{0.05916}{n} \log K$$

وبالتعويض :

$$E_{Zn} = E_o\,Zn - \frac{0.05916}{n} \log \frac{aZn^{++}}{aZn^{o}}$$

$$E_{Cu} = E_o\,Cu - \frac{0.05916}{n} \log \frac{aCu^{o}}{aCu^{++}}$$

وبجمع المعادلتين :

$$E_{Zn} + E\ Cu = E\ Cell$$
$$E_{oZn} + E_o\,Cu = E_o\,Cell$$

$$E_{Cell} = E_o\,Cell - \frac{0.05916}{n} \log \frac{(aZn^{++})(a\,Cu^{o})}{(aZn^{o})(aCu^{++})}$$

أو

$$E_{Cell} = E_o\,Cell - \frac{0.05916}{n} \log k$$

وتستخدم المعادلة الأخيرة في إيجاد القوة الدافعة الكهربائية للخلية. وإذا فرضنا أن تركيز أيونات النحاس يساوي 0.001 مول وتركيز أيونات الخارصين يساوي E_o , $0.1 = 1.107$.

أذن :

$$\text{Log}\,K = \frac{(aZn^{++})(a\,Cu^{o})}{(aZn^{o})(aCu^{++})}$$

وبما أن فعالية المعادن بصورة عامة تساوي واحد .

أذن :

$$E = E_o - \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.1}{0.001}$$

وتسمى هذه الخلية بخلية دانيال .

الخلية غير العكسية : Irreversible Cell :

وهي خلية ذات تفاعل ذاتي أي تلقائي . وتتكون الخلية من قطبين من النحاس والخارصين. يغمر القطبان في محلول حامض الكبريتيك المخفف. يوجد في هذه الخلية ميل تلقائي للتعامل بين حامض الكبريتيك والخارصين دون إيصال القطبين بمصدر خارجي. ويعني التفاعل التلقائي في مجال الديناميك الحراري حالة عدم إتزان .

الخلية العكسية : Reversible Cell :

تتكون الخلية من قطبين أحدهما من الخارصين ومغمور في محلول كبريتات الخارصين والآخر من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس كما يلي :



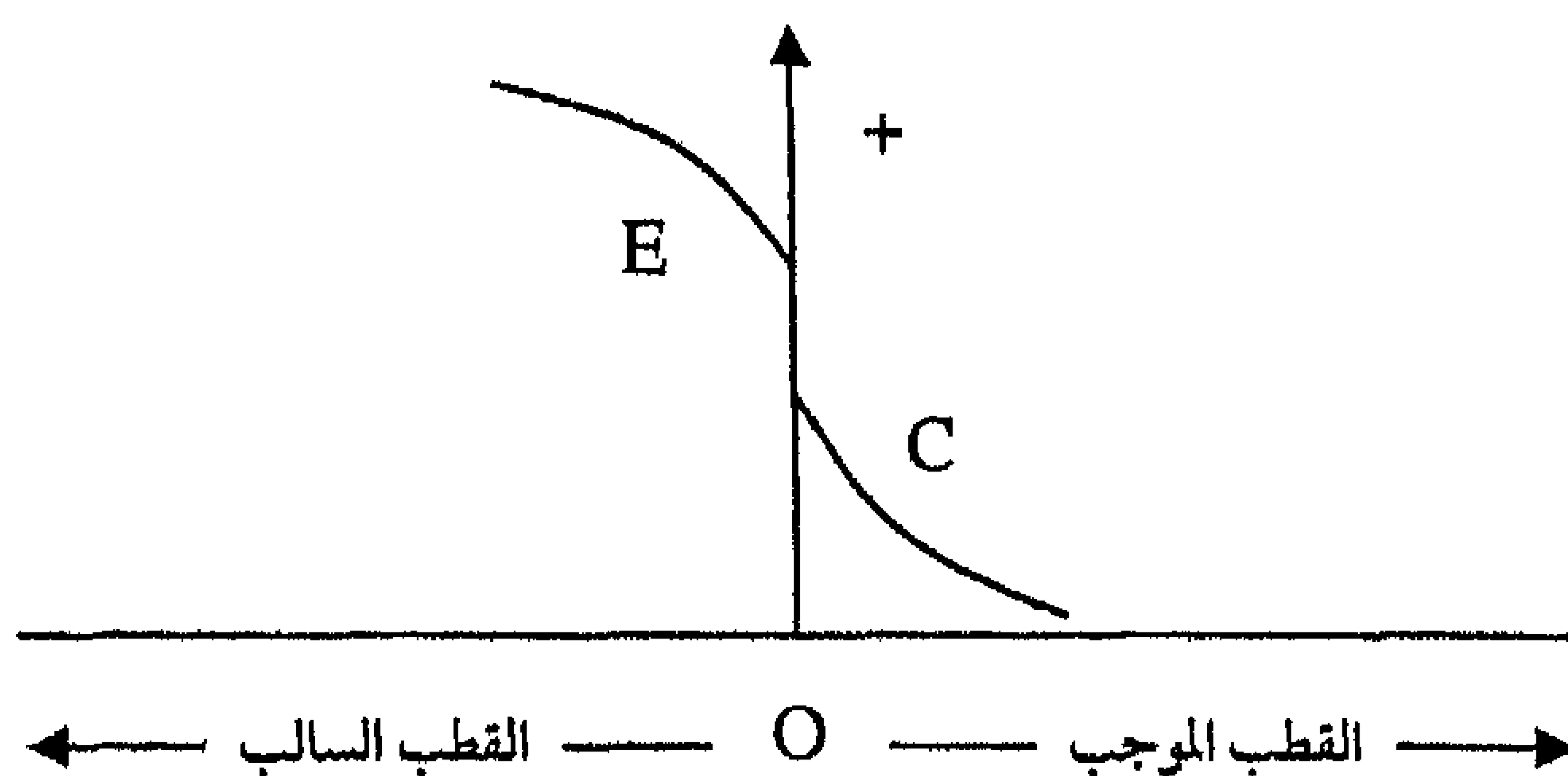
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$

ويفصل المحلولان عن بعضهما بواسطة حاجز مسامي ويعتبر كجسر الكتروليتي داخلي. ولا يحدث التفاعل الكيميائي في هذه الحالة إلا بعد ربط القطبين بمصدر موصل فلزي خارجي لإكمال الدائرة الكهربائية. وإن فرق الجهد الكهربائي لهذه الخلية يساوي 1.2 فولت، ففي هذه الخلية تتحول ذرات الخارصين إلى أيوناته وتذوب في المحلول وتتحول أيونات النحاس إلى ذراته وتترسب على القطب النحاسي. وينتقل التيار الكهربائي وهو ميل الالكترونات خلال السلك الخارجي من القطب السالب وهو الخارصين إلى القطب الموجب وهو النحاس لتعادل شحناته الموجبة.

وعند إمرار تيار كهربائي من مصدر خارجي في اتجاه معاكس لاتجاه تيار الخلية وبجهد أقل منه في الخلية. فإن سرعة ذوبان الخارصين وترسيب النحاس تقل إلى أن تصل إلى حالة إتزان. وعندها يتوقف مرور التيار الكهربائي أي تتوقف عمليتا الذوبان والترسيب. وفي حالة كون جهد التيار الخارجي أكبر من جهد الخلية ينعكس اتجاه التيار الكهربائي. مما يؤدي إلى ترسيب الخارصين وذوبان النحاس.

ويستنتج من ذلك أن تأكل الخارصين أو النحاس أو أي معدن أخر يعتمد في هذه الحالة على قوة التيار الخارجي نسبة لجهد الخلية عند حالة الاتزان. وعندما يتكون قطب الخلية من نفس المعدن كالنحاس مثلاً وينغمسان في محلول كبريتات النحاس. ففي هذه الحالة لا يتولد تيار كهربائي تلقائيًا. لكن عند إمرار تيار كهربائي خارجي وبجهد قليل يحدث تغيير في تركيز أيونات النحاس عند القطبين واستقطاب الخلية. ومن ثم تحدث عمليتا الذوبان والترسيب.

ويستوجب في حالات كثيرة بدء عملية الترسيب عند القطب السالب بتقليل الجهد الخارجي إلى أقل من جهد الاتزان كما يتضح في الشكل التالي :



حيث تمثل النقطة (E) جهد الاتزان والنقطة (C) تمثل الجهد الكهربائي الذي يبدأ عنده الترسيب. وتسمى قيمة الانخفاض في الجهد عن جهد الاتزان أي المسافة (EC) الجهد الزائد (Over – Voltage) وتعتمد قيمة الجهد الزائد على طبيعة المعدن وتركيز المحلول وتركيز الدالة الهيدروجينية (pH) وقوة التيار الكهربائي ودرجة الحرارة .

وبوجه عام للمعادن مثل الألمنيوم والنيكل جهد زائد. ولهذا الجهد الزائد أهميته خاصة عندما تتضمن العملية انبعاث غاز الهيدروجين. وفي الحالات التي يتصاعد فيها غاز الهيدروجين يدعى الجهد الزائد بالجهد الزائد الهيدروجيني **Hydrogen Over – Voltage** . وهو الفرق بين جهد الاتزان والجهد اللازم لتحرير الهيدروجين على هيئة غاز. ويبين الجدول التالي قيم الجهد الزائد الهيدروجيني لبعض المعادن والكربون .

(الجدول الجهد الزائد الهيدروجيني)

المعدن	الجهد الزائد بالفولت	المعدن	الجهد الزائد بالفولت
البلاتين الأسود	0.00	الكادميوم	0.50
البلاتين المصقول	0.01	القصدير	0.50
الذهب	0.02	الرصاص	0.60
الحديد (في القاعدة)	0.05	الزنك (الخارصين)	0.70
الحديد (في الحامض)	0.20	الزئبق	0.80
الفضة	0.10	الكربون	0.14 – 0.33
النيكل	0.15	—	—
النحاس	0.25	—	—

ومما هو جدير بالذكر أن العلاقة بين الجهد الخارجي والجهد الزائد الهيدروجيني علاقة طردية وكلما كان الجهد الزائد الهيدروجيني منخفضًا كان المعدن أكثر مقاومة لعملية التآكل .

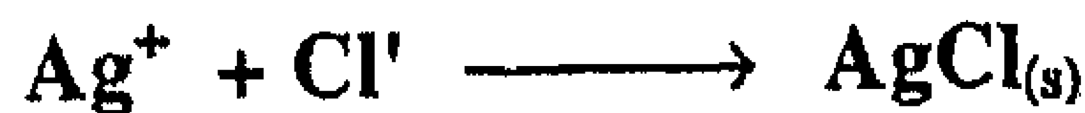
أنواع الأقطاب العكسية :

1) يتكون القطب من معدن وهو في حالة تماس مع أيوناته في المحلول كالخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين أو الهيدروجين الذي يكون في تماس مع أيوناته في المحلول أو الأكسجين الذي يكون في تماس مع أيونات الهيدروكسيل وكذلك الهالوجينات مع أيونات الهاليد. وفي حالة استعمال الغاز كقطب ولعدم توصيله التيار الكهربائي فيستخدم معه فلزًا موصل كالبلاتين وهو لا يتفاعل مع عنصر الفلز وأيوناته .

2) يتكون القطب من فلز وملحه الذي يكون قليل الذوبان مع محلول يحتوي على الأيونات السالبة المشابهة لأيونات ملح القطب. مثل الفضة المغطي بكلوريد الفضة والذي يكون في تماس مع أيون الكلوريد .حيث يبدأ التفاعل بتحول بعض ذرات الفضة إلى أيوناتها التي تتحد آنيًا مع أيونات الكلوريد الموجودة في المحلول .



$$Ag_{(s)} \longrightarrow Ag^{+} + e$$



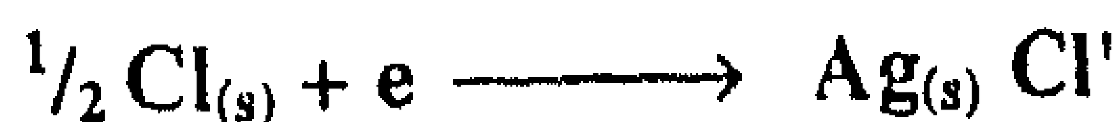
$$Ag^{+} + Cl' \longrightarrow AgCl_{(s)}$$

ويمكن أن يحدث هذا التفاعل تمامًا عند نفس القطب .



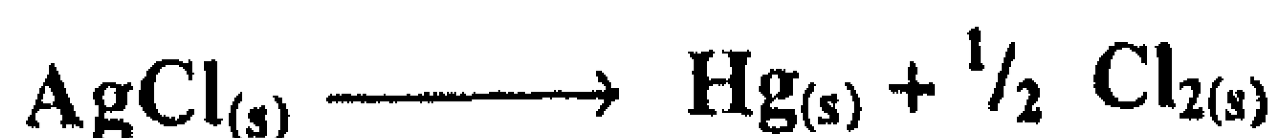
$$AgCl_{(s)} + e \longrightarrow Ag_{(s)} + Cl'$$

وقد يكون التفاعل الأخير مكافئًا لتفاعل قطب الكلور .



$$^{1}/_{2}\, Cl_{(s)} + e \longrightarrow Ag_{(s)}\ Cl'$$

ويتحقق ذلك إذا أصبح كلوريد الفضة مصدرًا لتوليد غاز الكلور بالضغط المطلوب .



$$AgCl_{(s)} \longrightarrow Hg_{(s)} + {}^{1}/_{2}\ Cl_{2(s)}$$

ويعتبر قطب الفضة – كلوريد الفضة من جانب الديناميك الحراري بمثابة قطب الكلور وعندما يكون ضغط غاز الكلور مكافئًا لضغط الكلور الناتج من تفكك كلوريد الفضة في نفس درجة الحرارة. ولهذه الخلايا أهمية بالغة وذلك لعدم وجود طريقة مباشرة لعمل أقطابها. وبالنظر لصعوبة تحضير قطب من الغاز. يفضل تحضير الأقطاب اللافلزية بهذه الطريقة .

3) يتكون القطب من فلز كالرصاص وهو في تماس مع ملحين قليلي الذوبان في المذيب. ويشمل الملحان ملح الرصاص مع ملح فلز آخر له نفس الجذر السالب مثل أوكسالات الرصاص والكالسيوم . حيث يغمر الفلز مع الملحين في محلول الملح الثاني مثل كلوريد الكالسيوم .



$$Pb / Pb\ C_2O_{4(s)}\ CaCl_2\ (\ Solu\ )$$

ويذوب بعض الرصاص ويعطي أيوناته الثنائية الشحنة



$$Pb \longrightarrow Pb^{++} + 2e$$



$$Pb^{++} + C_2O_4 \longrightarrow Pb\ C_2O_{4\,(s)}$$

وإن إزالة أيونات الأوكسالات بتعادلها مع أيونات الرصاص تؤدي إلى ذوبان أوكسالات الكالسيوم :



$$CaC_2O_4 \longrightarrow Ca^{++} + C_2O_4^{-}$$

وتكون حصيلة التفاعلات بالشكل التالي :



$$Pb_{(s)} + CaC_2O_{4(s)} \longrightarrow PbC_2O_4 + Ca^{++} + 2e$$

(4) قطب التأكسد والاختزال .

يتكون القطب من سلك من البلاتين أو الذهب كوسيلة لنقل الالكترونات من القطب إلى دائرة الخلية. وهو يغمر في محلول يحتوي على أيونات التأكسد والاختزال معًا. كأيونات القصديروزر والقصديريك أو أيونات الفروساينيد – الفيروساينيد. وتنجم الكترونات

القطب عند حدوث تغيير في حالة تأكسد القطب. كأن يتحول أيون القصديروزر إلى القصديريك .



$$Sa^{++} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e \quad . \quad Pt / Sn^{++} , Sn^{4} \quad . \quad Pt , Sn^{++} , Sn^{4+}$$

وإن القطب الذي يحرر الالكترونات معرض لعملية التأكسد والقطب الذي يكتسب الالكترونات يعاني عملية الاختزال. ويمكن قياس القوة الدافعة الكهربائية بواسطة المجهاد Petentiometer وهو عبارة عن بطارية خزن – كخلية وستون القياسي – له جهد ثابت E_0 بنهاية القطب المشابهة لها في الخالية .

ويربط القطب الثاني من خلال مفتاح (K) وكلفانومتر (G) بسلك P وهو يتحرك على سلك موصل لقراءة القوة الدافعة الكهربائية. وعند معرفة مقاومة السلك المتحرك تصبح العلاقة بين مقاومتي السلكين بالشغل التالي .

$$\frac{E_x}{E_o} = \frac{R_x}{R_c} \qquad E_x = \frac{E_o \,.\, R_x}{R_c}$$

ويمكن حساب الطاقة الحرة (ΔG) للتفاعل الذي يحدث في الخلية عند الحرارة المطلقة (T) علمًا أن الشغل المنجز غير مصحوب بتغيرات في الحجم .

$$\Delta G = - nFE$$

E = جهد الخلية ، nF = كولوم من التيار ويمكن الاستعانة بمعادلة جيبس – هلموهولتز Gibbs-Helmoholtz .

$$\Delta G = \Delta H + T \quad \frac{\delta , \Delta G}{\delta T} \quad P = - nFE$$

ΔH = الزيادة في المحتوى الحراري. أذن

$$\Delta H = - nF \left(E - T \quad \frac{\delta , \Delta G}{\delta T} \quad P \right)$$

$\frac{\delta E}{\delta T}$ P = معامل درجة الحرارة لجهد الخلية تحت ضغط ثابت .

وبذلك يمكن إيجاد الكميات الحرارية الديناميكية ΔG , ΔH , ΔS (الانتروبي) وأن

مقدار: P $nF\frac{\delta E}{\delta T}$ يكافئ تغيير الانتروبي لتفاعل الخلية .

$$\Delta S = nF\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)P$$

خلايا الخزن : Storage Batterleg :

كما نعلم تنتقل الالكترونات من قطب التأكسد إلى قطب الاختزال . لكن قد ينعكس التفاعل الكيميائي الذي تولد عنه التيار الكهربائي تحت ظروف ملائمة وتعيد المواد المؤكسدة والمختزلة بناءها عند القطبين باستخدام قوة دافعة كهربائية. فقد سخنت الخلية وتتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية عند استعمال الخلية .

تصنع خلايا الخزن في الغالب من ألواح رصاصية أي سبيكة رصاصية تحتوي على الانتيمون والباريوم أو غيرهما . يغطي القطب السالب بالرصاص الإسفنجي الرمادي ويشبع القطب الموجب بثنائي أوكسيد الرصاص PbO_2 ويستعمل حامض الكبريتيك كالكتروليت ويكون تركيزه حوالي 37% وكثافته النوعية 1.28. وعند استعمال الخلية يحدث التأكسد في القطب السالب :



$$Pb \longrightarrow Pb^{++} + 2e$$

ويختزل ثنائي أوكسيد الرصاص في القطب الموجب :



$$PbO_2 + 2H \longrightarrow H_2O + PbO - 2e$$



$$Cu^{+2} + 2e \longrightarrow Cu^{o}$$

وتتكون كبريتات على كلا اللوحين نتيجة تفاعل كل من أيون الرصاص وأوكسيده مع الالكتروليت


$$Pb^{++} + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + 2H^+$$


$$RbO + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$$

ويؤدي التفاعلان باستمرار إلى انخفاض تركيز حامض الكبريتيك وكثافته. ويجب أن لا يتجاوز الانخفاض 1.16 فولت .وعند إعادة شحن الخلية تنعكس التفاعلات الكهروكيميائية فتختزل أيونات الرصاص إلى الرصاص الإسفنجي ويؤكسد أول أوكسيد الرصاص إلى ثنائي أوكسيده لذلك يربط الطرف السالب من مصدر الطاقة الكهربائية خلال الشحن بالعمود السالب للخلية والطرف الموجب بالعمود الموجب .

وتعتبر خلية أديسون **Edison Cell** من خلايا الخزن التي يمكن إعادة شحنها أيضًا. يتكون اللوح الموجب من صفوف من الأنابيب الصغيرة المثقبة ومملوءة بطبقات رقيقة ومتعاقبة من أوكسيد النيكل وقشر النيكل وملحومة في النهايات . ويتكون اللوح السالب من صفوف من التجاويف المثقبة والمحتوية على أوكسيد الحديد الفعال أي 304 ثقبًا . حيث يختزل أوكسيد الحديد في اللوح السالب خلال الشحن إلى الحديد النقي .


$$FeO + H_2O + 2e \longrightarrow Fe^o + 2OH^-$$

ويتأكسد أوكسيد النيكل المائي إلى ثنائي أوكسيد النيكل أي القطب الموجب :


$$NiO + 2OH' - 2e \longrightarrow NiO2 + H_2O$$

وتجمع مضاعفات الخلية وتلحم داخل صندوق من النيكل المطلي بالفولاذ ويضاف إليه محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (20%). وتنعكس التفاعلات الكيميائية عند استعمال الخلية المشحونة. علمًا أن تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم لا يتغير خلال شحن الخلية وتفريغها .

وتتميز خلية خزن أوكسيد النيكل – الحديد عن خلية الخزن الرصاصية فهي خفيفة الوزن ولا تتأثر بدرجات الحرارة الواطئة وعمرها يكون أكثر بكثير لكن كلفتها غالية وهي تستعمل في قاطرات المناجم والسكك الحديدية وأجهزة التكييف والإضاءة وغيرها .

عمليات التحلل الكهربائي :

تلعب عمليات التحلل الكهربائي في المجالات الصناعية دورًا بارزًا ومن أهم هذه العمليات الشائعة في الصناعة :

(أ) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم :

تسمى العملية صناعيًا بعملية الكلور – القلوي. ويستعمل لهذا الغرض كلوريد الصوديوم النقي لإنتاج غاز الكلور وهيدروكسيد الصوديوم ولهاتين المادتين استعمالات عديدة في الصناعة كصناعة كلوريد الفينيل والهايبوكلوريد وكلوريد الهيدروجين وصناعة الورق ومعالجات المياه وغيرها . يستعمل لإنجاز عملية التحلل الكهربائي خلايا كهروكيميائية مختلفة منها :

خلية الزئبق Mercury Cell :

تتكون الخلية من حوض مستطيل من الحديد مغطي من الداخل بطبقة رقيقة متحركة من الزئبق تقوم بعمل القطب السالب. ويتكون القطب الموجب من أعمدة مثبتة من الجرافيت وتسمى الخلية المحلل الكهربائي **Electrolyser** .

ويحضر محلول مائي من كلوريد الصوديوم بتركيز 300 جرام / لتر. ويمرر المحلول في الخلية على طبقة الزئبق في دورة مغلقة. وتتراوح حرارة الخلية بين **80 – 90**°م يتم التحلل الكهربائي لكلوريد الصوديوم بين القطب الموجب (الجرافيت) والقطب السالب (الزئبق المتحرك) مكونًا غاز الكلور عند القطب الموجب وملغم الزئبق والصوديوم عند القطب السالب وحسب المعادلات التالية حيث التفكك الالكتروليتي بالإذابة :



$$NaCl \longrightarrow Na^{+}\ Cl'$$

نصف التفاعل عند القطب الموجب **Anode half – reaction**



$$2Cl_{1(aq)} \longrightarrow Cl_{2(aq)} + 2e$$



$$Cl_{2\,(aq)} \longrightarrow Cl_{2\,(g)}$$

نصف التفاعل عند القطب السالب **Cathode half – reaction**



$$2\,Na^{+} + Hg + 2e \longrightarrow 2\,NaHg$$

ناتج التفاعل



$$2\,NaCl + 2Hg \longrightarrow Cl_2 + 2\,NaHg$$

ويخرج غاز الكلور الناتج من العملية من القسم الأعلى من الخلية (الخلية الأولى) ويسترجع كلوريد الصوديوم غير المتحلل بعد تنقيته إلى نفس الخلية مرة أخرى. ينساب ملغم الصوديوم إلى الخلية الثانية (السفلى) وتسمى محلل الملغم **Amalgam decoposer**. يعتبر ملغم الصوديوم في هذه الخلية كقطب موجب والجرافيت كقطب سالب . كما تغذي الخلية باستمرار بتيار من الماء النقي باتجاه مضاد (معاكس) ليسر ملغم الصوديوم وتحدث التفاعلات الكيميائية التالية :



نصف التفاعل – القطب السالب $2Na^{+} + 2Hg + 2e \longrightarrow 2\,NaHg$



نصف التفاعل – القطب الموجب $2H_2O \quad 2e + \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH'$



ناتج التحلل الكهربائي $2\,NaHg + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + Hg + H_2$

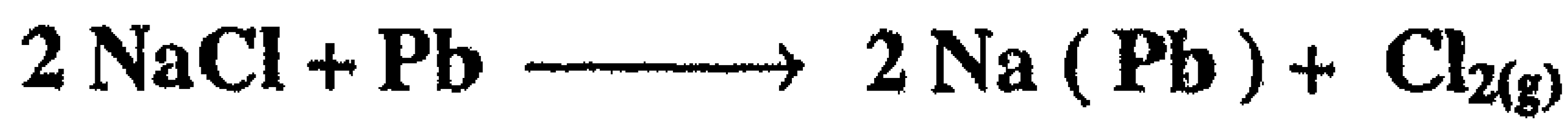
يلاحظ من المعادلات الكيميائية أن الزئبق يتولد مرة أخرى ويرسل ثانية إلى الخلية الأولى (العليا) لإعادة استعماله. غير أن الجرافيت المستعمل يستهلك تدريجيًا ويصبح هشًا وتستوجب العملية استبداله بين حين وآخر. يصل تركيز هيدروكسيد الصوديوم الناتج من العملية إلى حوالي **50%** . وفي حالات خاصة يمكن زيادة تركيزه إلى حوالي **73%** عند درجة حرارة **100**°م أو أكثر .

الخلايا ذات الحواجز : Diaphragm Cells :

وهي عبارة عن خلايا مماثلة للخلايا الزئبقية مع وجود حواجز مسامية تسمح بمرور الأيونات من خلالها بسهولة دون الغازات المتكونة مثل الكلور والهيدروجين ويمثل الشكل التالي نماذج مختلفة من هذه الخلية .

التحلل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم:

تتكون الخلية بصورة عامة من سبيكة خاصة من النيكل والفولاذ . يستعمل الجرافيت كقطب سالب ومنصهر الرصاص كقطب موجب. ويجب أن يكون ملح كلوريد الصوديوم المستعمل في التحلل الكهربائي نقيًا وخاليًا من الشوائب خاصة من آثار الكبريت. تصل درجة حرارة الخلية إلى حوالي 850°م مع جهد كهربائي في حدود 150 ألفًا أمبير. وعند تحلل كلوريد الصوديوم إلى عنصر الصوديوم وغاز الكلور يكون الصوديوم مع منصهر الرصاص سبيكة من الصوديوم والرصاص والتي بتقطيرها نحصل على الصوديوم كما يلي :



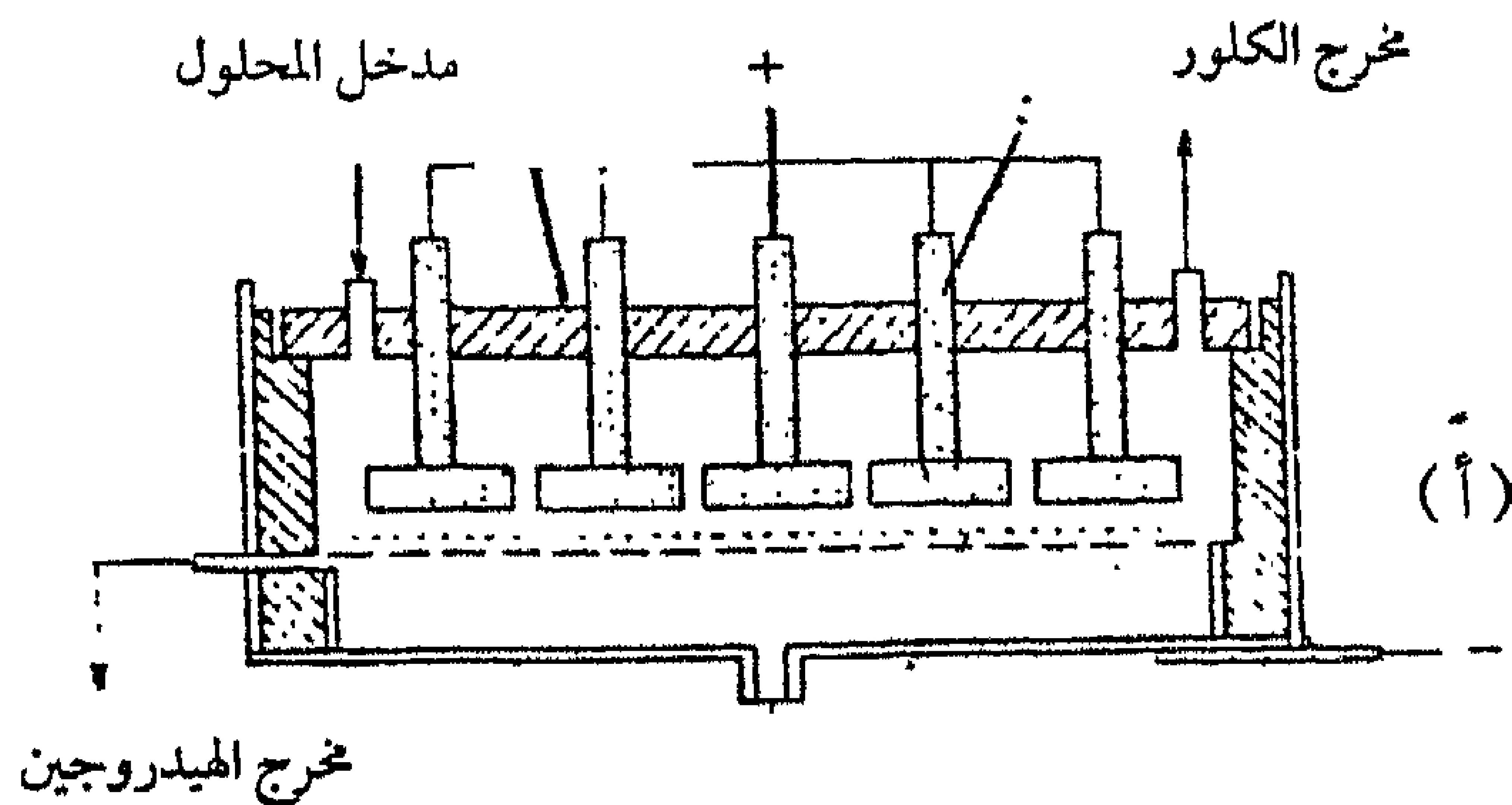
$$2\,NaCl + Pb \longrightarrow 2\,Na\,(Pb) + Cl_{2(g)}$$

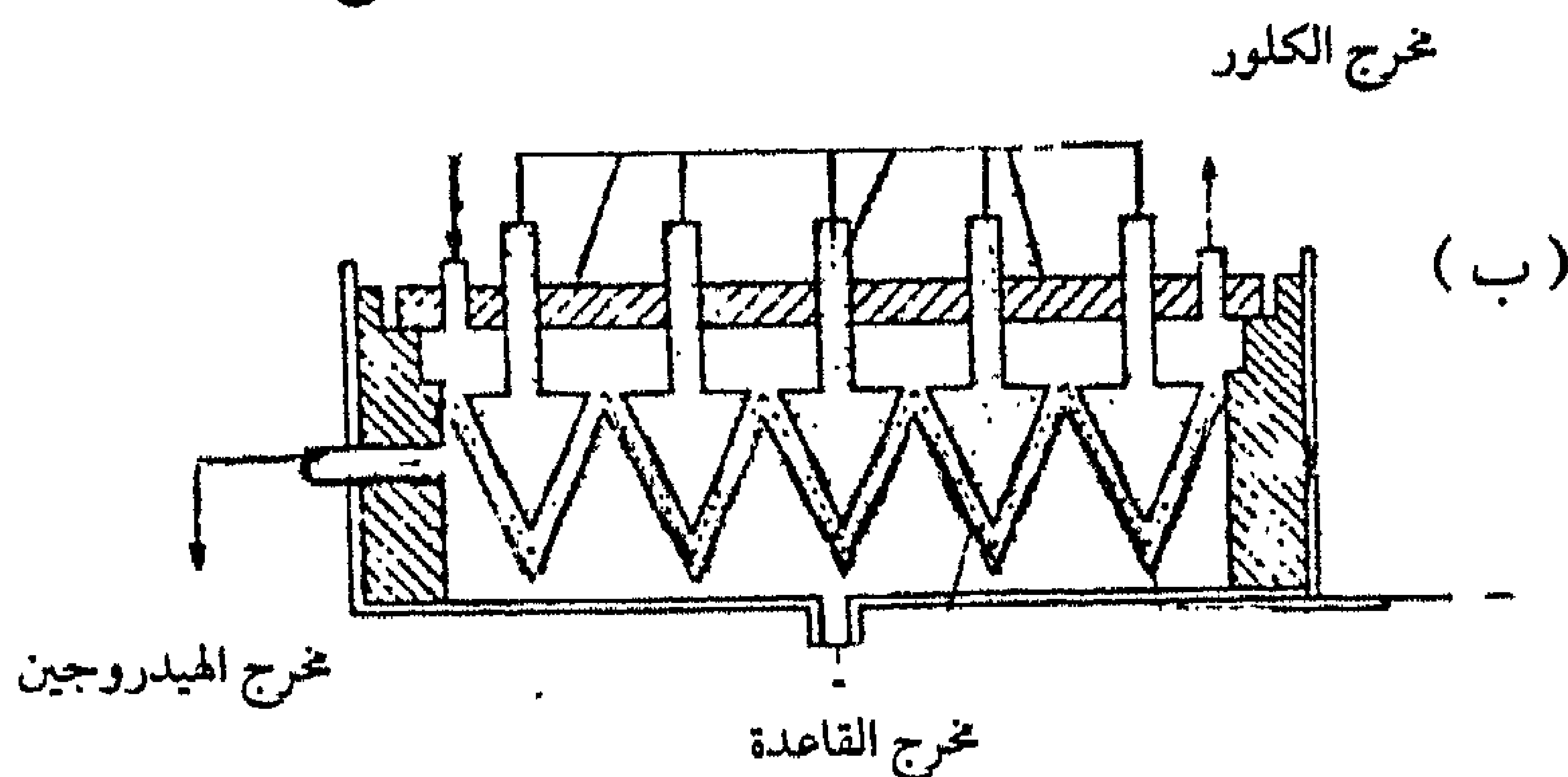


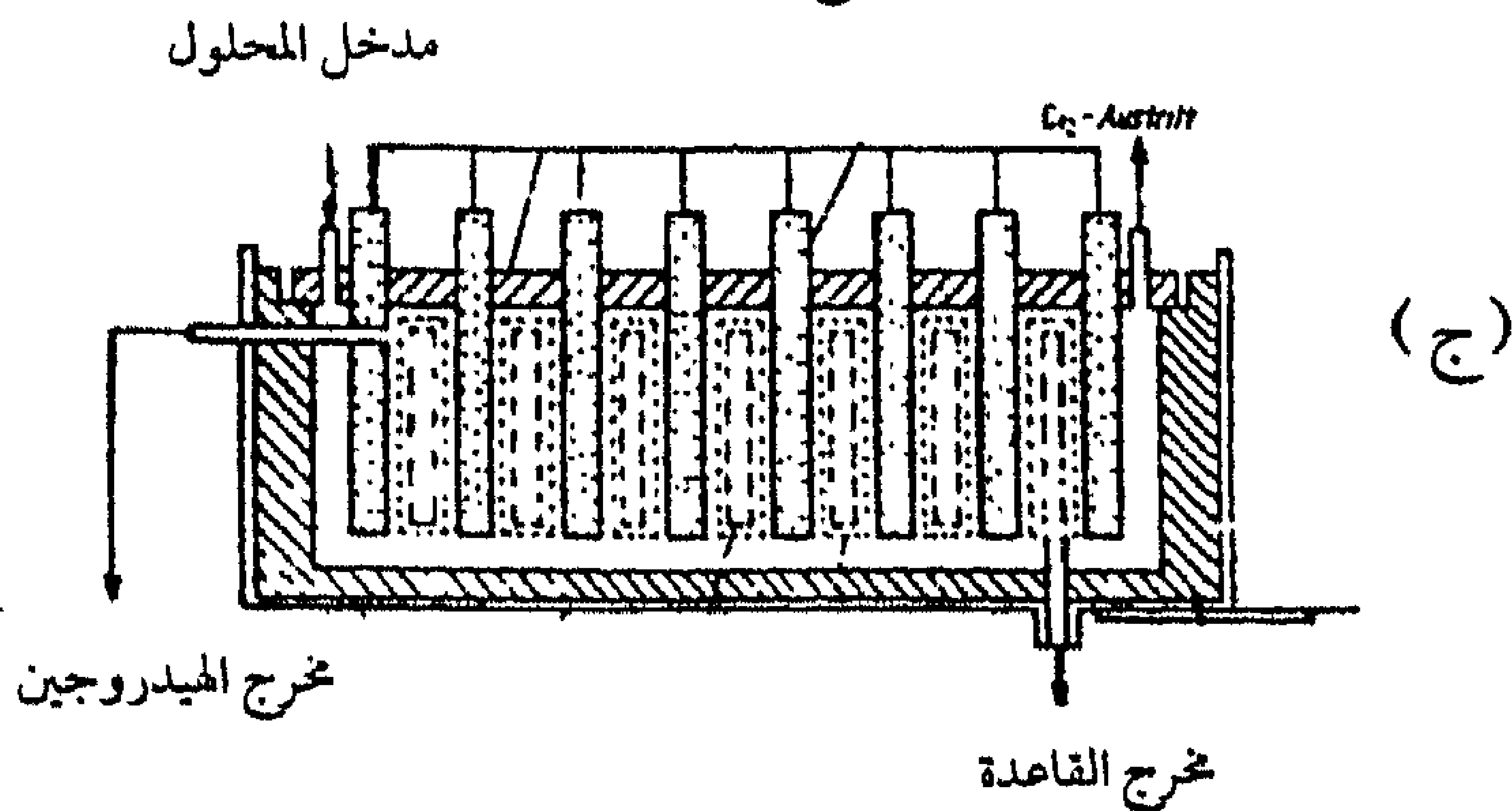
$$2\,Na(Pb) \longrightarrow 2\,Na + 2Pb$$



$$2\,NaCl \longrightarrow 2\,Na + Cl_2$$







أ– خلية بيلتر ب– خلية ويلروست ج– خلية بيتر فلد

ويمكن الحصول من هذه الطريقة أيضًا على هيدروكسيد الصوديوم وبيروكسيد الصوديوم وكاربونات الصوديوم. يبرد غاز الكلور الناتج إلى حوالي 100° م ويستعمل للأغراض المراد تحضيره من أجلها .

(ب) التحلل الكهربائي لكلوريد الهيدروجين :

ينتج غاز كلوريد الهيدروجين في عديد من التفاعلات الكيميائية كناتج ثانوي ويكون تركيزه في هذه الحالات غالبًا لكنه غير نقي حيث يحتوي على مقدار من الكلور وبعض المركبات العضوية الأخرى وحسب مصدر المواد المتفاعلة. وأن عدم نقاوة كلوريد الهيدروجين الناتج يقلل من قيمته التجارية واستعمالاته. لذلك يستغل كلوريد الهيدروجين غير النقي في عمليات التحلل الكهربائي للحصول على غازي الكلور والهيدروجين .

ويؤثر تركيز كلوريد الهيدرجين المستعمل في عملية التحلل الكهربائي تأثيرًا بارزًا على طبيعة الخلية الكهروكيميائية المستعملة ونقاوة المواد الناتجة. وإذا قل تركيز كلوريد الهيدروجين عن 10% يتكون عند القطب السالب بالإضافة غاز الكلور مقدار من غاز الأوكسجين أيضًا مما يؤثر على نقاوة الكلور ويقلل من أهميته التجارية .

وبزيادة تركيز كلوريد الهيدروجين إلى 25% فما فوق تزداد نقاوة وكمية الكلور الناتج. وبما أن المواد المستعملة والناتجة من العملية مواد فعالة لذلك يجب استعمال مواد خاملة ومقاومة لعملية التآكل في بناء جميع أجزاء الخلية الكهروكيميائية. وعلى سبيل المثال تصنع الأحواض عادة من البلاستيك أو الجرافيت المعزول وتصنع الحواجز من أنسجة تركيبية كبولي كلوريد الفينيل .

(جـ) التحلل الكهربائي لمنصهر خام الألمنيوم :

يعتبر الألمنيوم أكثر الفلزات المنتشرة في الطبيعة ومن أهم خاماته هو البوكسايت وهو عبارة عن أوكسيد الألمنيوم المائي ممزوجًا مع السليكا وأكاسيد الحديد والتيتانيوم ويعتبر البوكسايت بصورة عامة الخام الرئيسي لاستخلاص الألمنيوم بطريقة التحلل الكهربائي .

وفي حالة تحضير الألمنيوم من خام البوكسايت فيجب تنقية الخام كأوكسيد الألمنيوم من الشوائب الموجودة معه. وتستند عملية التنقية على حقيقة بأن أوكسيد الألمنيوم مادة أمفوتيرية تتفاعل مع الأحماض والقواعد معًا .

حيث يتفاعل أوكسيد الألمنيوم مع هيدروكسيد الصوديوم مكونًا مركبًا ذائبًا من ألومينات الصوديوم تاركًا الشوائب غير الذائبة كأوكسيد الحديد .



$$Al_2O_3 + NaOH \longrightarrow NaAlO_2 + H_2O$$

ويسخن البوكسايت مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 30% وزنًا وتحت الضغط الجوي الاعتيادي. ثم تفصل المكونات غير الذائبة بعملية الترشيح. كما يرج محلول ألومينات الصوديوم في حوض لمدة أيام حتى يحصل توازن بين الألومينات وأوكسيد الألمنيوم المائي. ثم يمكن فصل أوكسيد الألمنيوم بعملية الطرد المركزي .

ويجفف أوكسيد الألمنيوم المائي في فرن تجفيف دوار إلى 1150°م للحصول على أوكسيد الألمنيوم اللامائي كخام لعملية التحلل الكهربائي. وتتكون الخلية الكهروكيميائية من حوض فولاذي كبير طوله حوالي 10م وعرضه ثلاثة أمتار وارتفاعه حوالي مترين ومبطن من الداخل بطبقة من الفحم الكرافيتي بمثابة القطب السالب .

حيث يذاب البوكسايت الجاف والمنقي (Al_2O_3) في حمام منصهر الكريولايت **Cryolite** وهو يحضر صناعيًا من معاملة مزيج من أوكسيد الألمنيوم ومحلول كربونات الصوديوم مع حامض الهيدروفلوريك وبموجب المعادلة الكيميائية التالية :



$$2\,Na_2CO_3 + Al_2O_3 + 12HF \longrightarrow 2Na_3AlF_6 + 6H_2O + 3CO_2$$

ثم يضاف إلى الناتج محلول فلوريد الكالسيوم بنسبة 8% وزنًا ولك لخفض نقطة الانصهار ويضاف أيضًا مقدار من فلوريد الألمنيوم بتركيز 6% وزنًا وذلك لثبات كفاءة التيار الكهربائي .

ثم تغمس أعمدة الجرافيت (القطب الموجب) في منصهر الكريولايت والبوكسايت. وعندما يمرر التيار الكهربائي خلال المنصهر يتصاعد غاز الأوكسجين عند القطب السالب ويتحد جزيئًا مع كربون القطب مكونًا غاز ثنائي أوكسيد الكربون ويترسب الألمنيوم عند القطب الموجب. وبما أن منصهر الكربولايت والبوكسايت يحتوي على كل من أوكسيد الألمنيوم وفلوريد الألمنيوم وفلوريج الصوديوم. لذلك تحدث مجموعة من التفاعلات ومن أهمها :



عند القطب الموجب $^{-}Al^{3-} + AlO_3^{3} \longrightarrow Al_2O_3$



$Na^+ + 2AlF_3 + 6e \longrightarrow 2Al + 6NaF$

عند القطب السالب :



$6F + 2AlF_3 + 6e \longrightarrow 2Al + 6NaF$

حيث يتحد الأوكسجين الناتج مع الكربون أي الجرافيت مكونًا غاز ثنائي أوكسيد الكربون الذي يؤثر على كمية الألمنيوم المترسبة لأنه يتفاعل مع الألمنيوم مكونًا أوكسيد الألمنيوم وغاز أول أوكسيد الكربون :



$2Al + 2O_4 \longrightarrow 2CO + Al_2O_3$

وكما يتفاعل غاز ثنائي أوكسيد الكربون مع الكرافيت عند القطب السالب مكونًا أول أوكسيد الكربون :



$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$

(د) التحلل الكهربائي للمركبات العضوية :

تعتبر عملية التحلل الكهربائي للمركبات العضوية حديثة ولها عدة مزايا أجزاء العملية عند الظروف الجوية الاعتيادية من الحرارة والضغط مع كون حصيلة المنتوج عالية نسبيًا .

وتستعمل في بناء الخلية الكهربائية أقطاب موجبة من الرصاص ، الزئبق ، الجرافيت ، الزنك ، الكادميوم أو الملاغم وأقطاب سالبة من مواد مقاومة للصدأمثل الجرافيت ، البلاتين ، الذهب ، أوكسيد الرصاص أو الحديد والمذيبات المستخدمة في هذه الحالة هي الماء ، مزيج من الماء والكحول ، الأسيتو نايتريل .

وتتضمن التفاعلات التي تجري عند الأقطاب تفاعلات من نوع الأكسدة والاختزال أو تفاعلات الاستبدال **Substitution reactions** أو البلمرة الثنائية. ويمكن تحضير حامض الأديبيك على سبيل المثال من الهيكسات حلقي أو الفينول ويستعمل الحامض بكثرة في صناعة النايلون. وكذلك يمكن تحضير رابع مثيل الرصاص أو رابع أثيل الرصاص

كمضادات ظاهرة القرقعة في المحركات. وفي الجدول التالي نماذج أخرى من عمليات التحلل الكهربائي على المستوى الصناعي .

نماذج من التحلل الكهربائي تقنيًا

المـــــواد	الناتــــــج	وسط التحلل
تحلل الكلور- القلوي (طريقة الحواجز)	الكلور والهيدروكسيد القلوي والهيدروجين	الماء
تحلل الكلور – القوي (طريقة الزئبق)	الكلوروهيدروكسيد الصوديوم والهيدروجين وملغم الصوديوم	الماء
تحلل الكلورات القلوية	الهيدروجين والكلورات القلوية	الماء
تحلل منصهر كلوريد الصوديوم	الصوديوم والكلور وسبيكة الرصاص الصوديوم	منصهر
تحلل الكلوريد القلوي	الكلور والليثيوم والبوتاسيوم والصوديوم	منصهر
تحلل كلوريد الهيدروجين	الكلور والهيدروجين	الماء
أكسدة حامض الكبريتيك	الهيدروجين و $H_2S_2O_8$	الماء
تحلل الماء	الهيدروجين والأوكسجين	الماء
تحلل فلوريد الهيدروجين	الهيدروجين والفلور	منصهر
أكسدة المنغنات	ثاني أوكسيد المنغنيز وبرمنغنات البوتاسيوم	الماء
فصل الفلزات في محلول الكبريتات	النحاس والزنك والقصدير	الماء
تحلل خامات الألمنيوم	الألمنيوم	منصهر
تحلل الكلوريدات القلوية والترابية	الكلور والمغنسيوم والكالسيوم والباريوم	منصهر
تحلل الكان الرصاص الرباعي	رابع مثيل الرصاص أو رابع مثيل الرصاص	مركب عضوي
اختزال حامض الساليسليك	ساليسيل الالدهايد	مركب عضوي
أكسدة الأوليفينات	أوكسيد الاثيلين أو أوكسيد البروبيلين	الماء

الأسئلـــــة

1- أكتب مقالاً علميًا عن أوليات التحليل الكهربي .

2- أذكر مع الشرح والتحليل قانونًا فاراداي .

3- أشرح شرحًا وافيًا مع ذكر المعادلات معادلة نيرنست .

4- أكتب مذكرات علمية عن كل من:

أ- الخلية الجلفانية

ب-مكونات الخلية الكهربية

ج- جهد القطب

د- الخلية العكسية

5- وضح بالتفصيل كل أنواع الأقطاب العكسية .

6- تكلم عن كل من:

أ- خلية الزئبق

ب-الخلايا ذات الحواجز

7- اشرح عملية التحليل الكهربي لكل من:

أ- كلوريد الهيدروجين

ب-محلول كلوريد الصوديوم

ج- مصهور كلوريد الصوديوم

د- مصهور خام الألمنيوم

الباب الثانى :

الخلايــا الكهروكيميائيــة
(Electrochemical Cells)

1- مقدمـــة

2- الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين

(أ) قطب معدني M مغمور في محلول تحوي أيوناته M^{z+}

(ب) غاز في توازن مع محلول أيوناته

(ج) قطب لمعدن M مغطي بطبقة من ملحه شحيح الذوبان

(د) أقطاب أكسدة–اختزال

(هـ) قطـــب الزجـاج

(ز) الاتزان الغشائي

قطب الهيدروجين القياسي

قطـب الكالوميـل

3- الخلايا الكهروكيميائية

الخلايـــا الجلفانيـــة

قياس القوة الدافعة الكهربائية

4- الخلايـــا الالكتروليتية

5- معادلة نيرنست

6- جهد القطب القياسي

7- تصنيف الخلايا الجلفانية

" الأسئلــة "

الباب الثاني :

" الخلايــا الكهروكيميائيــة "
(Electrochemical Cells)

(1) مقدمــة :

يعني تعبير الكيمياء الكهربائية بأنه دراسة الموصلات الأيونية وانتقال الشحنة بين الموصلات الأيونية والالكترونية. ويسمى المجال المتعلق بدراسة الموصلات الأيونية مثل الالكترونات، ومنصهرات الأملاح بعلم الأيونات **Ionics**. أما المجال المتخصص بدراسة انتقال الشحنة بين الموصلات الالكترونية أي المعادن والموصلات الأيونية فيسمى بعلم الأقطاب **Electrodics** .

فمثلاً إذا كان عندنا قطعة معدنية من الخارصين مغمورة في محلول مائي من $ZnCl_2$ وهنا يحتوي كل من المحلول والمعدن على أيونات Zn^{2+} يمكنها الانتقال بين هذين الطورين أي الصلب و السائل . ويحتوي المعدن أيضًا على الكترونات لكنها ليست حرة في دخول المحلول والأيون نفترض أن المحلول مخفف جدًا. عندئذ في البداية تكون سرعة مغادرة أيونات Zn^{2+} للمعدن ودخولها المحلول أكبر من سرعة دخولها إلى المعدن من المحلول .

وإن النتيجة النهائية لفقدان أيونات Zn^{2+} من المعدن ستعطي شحنة سالبة أي زيادة من الالكترونات على المعدن. هذه الشحنة السالبة ستعمل على إبطاء سرعة العملية : Zn^{2+} (معدن) $\rightarrow$ Zn^{2+} (محلول) وتسرع العملية : Zn^{2+} (محلول) $\rightarrow$ Zn^{2+} (معدن) وفي النهاية نصل إلى حالة التوازن حيث تتساوى هاتان العمليتان المتعاكستان وعندها سيمتلك المعدن شحنة سالبة .

كما أن انتقال الشحنة بين طورين سيودي إلى توليد فرق في الجهد الكهربائي بين هذين الطورين. وإن مقدار وإشارة هذا الفرق تعتمد على درجة الحرارة والضغط وعلى طبيعة المعدن والمذيب وتراكيز أيونات المعدن في المحلول .

(2) الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين :

The Electrochemical Potential and Electric Potential difference between two Phases :

يعرف الجهد الكهروكيميائي $\overline{\mu_i}$ بالمعادلة التالية :

$$\overline{\mu_i} = \mu i + z_i Ne\phi = \mu i + z_i F\phi \qquad ......(1)$$

يشير (N) إلى عدد أفوجادرو ، (eN) تساوي ثابت فراداي F

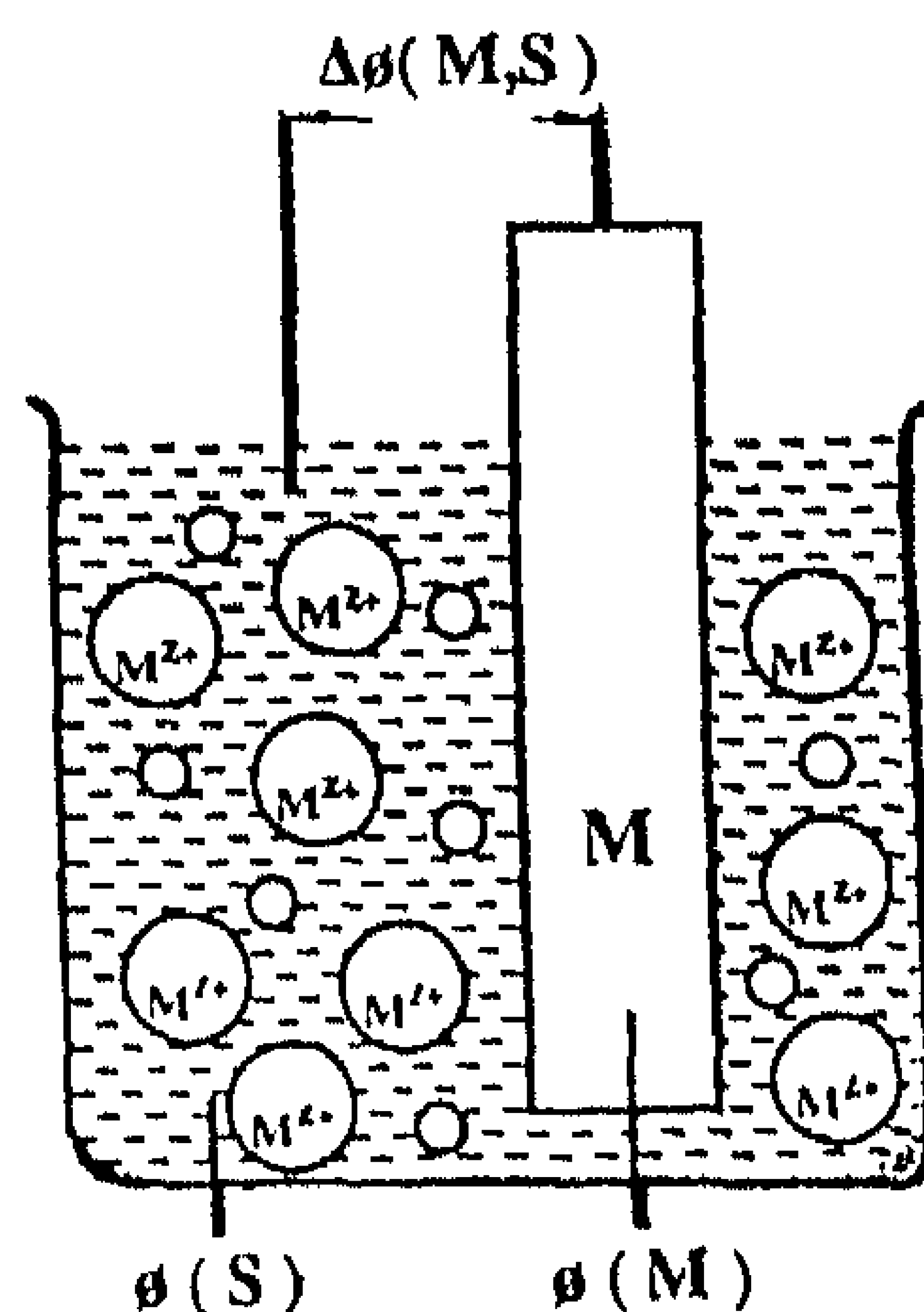
(z) هو عدد الشحنة ، (ø) الجهد الكهربائي .

(μ_i) تمثل الجزء الكيميائي (أو الجهد الكيميائي) من الجهد الكهروكيميائي

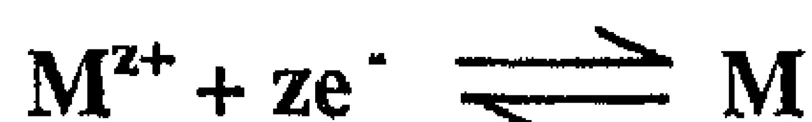
ويلاحظ من هذه المعادلة بأن الجهد الكيميائي سيساوي $\overline{\mu_i}$ لحالة غير مشحونة (حيث تكون $z_i = 0$) ولتوضيح كيفية استخدام الجهد الكهروكيميائي. نأخذ الأمثلة التالية على الأقطاب المختلفة المستخدمة في الكيمياء الكهربائية :

(أ) قطب معدني M مغمور في محلول تحوي أيوناته M^{z+} :

كما هو موضح بالشكل التالي :



ومثال على ذلك قطب الفضة في محلول نترات الفضة $Ag^+ | Ag$ أو قطب النحاس في محلول كبريتات النحاس $Cu^{2+} | Cu$ أو قطب الرصاص في محلول أيوناته $Pb^{2+} | Pb$ أما الاتزان بين الأيونات M^{z+} في المحلول وذرات المعدن والالكترونات في القطب فيكتب كالآتي :



$$M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M$$

فعند التوازن تكون الجهود الكهروكيميائية للمواد المتفاعلة تساوي تلك للمواد الناتجة أي أن :

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(S) + z\,\bar{\mu}_{e^-}(M) = \bar{\mu}_M(M) \qquad \ldots\ldots (2)$$

حيث $\bar{\mu}$ (S) تمثل الجهد الكهروكيميائي في المحلول (والرمز S يشير إلى المحلول Solution) ، $\bar{\mu}$ (M) تشير إلى الجهد الكهروكيميائي في القطب المعدني (حيث M هي معدن Metal) وبالاستعانة بمعادلة (1) يمكننا كتابة معادلة (2) بالصيغة التالية :

$$[\mu_{M^{z+}}(S) + zF\phi(S)] + z[\mu_{e^-}(M) + (-1)F\phi(M)] = \mu_M(M) \ldots (3)$$

حيث أن الجهد الكهروكيميائي للذرات M (أي $\bar{\mu}_M$ (M)) هو نفسه جهدها الكيميائي وذلك لأنها أي الذرات غير مشحونة. وتمثل كل من $\phi(M), \phi(S)$ الجهد الكهربائي في المحلول والقطب على التوالي. ونكتب المعادلة (3) بعد ترتيبها بالشكل التالي :

$$\Delta\phi = \phi(M) - \phi(S) = \frac{1}{zF}[\mu_{M^{z+}}(S) + z\mu_{e^-}(M) - \mu_M(M)] \ldots\ldots (4)$$

وعند التعبير عن الجهد الكيميائي للأيونات بدلالة فعالية هذه الأيونات. أي

$$M_{M^{z+}} = \mu^o_{M^{z+}} + RT \ln a_{M^{z+}} \qquad \ldots\ldots (5)$$

(حيث μ^o هو الجهد الكيميائي القياسي) .

نتمكن عندئذ من كتابة معادلة فرق الجهد (4-) بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \frac{1}{zF}[\mu^o_{M^{z+}} + z\mu_{e^-}(M) - \mu_M(M)] + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}} \qquad \ldots\ldots (6)$$

أما فرق الجهد القياسي (حيث $a_{Mz+} = 1$) فيحصل عليه من المعادلة أعلاه. وهو:

$$\Delta \o^{o} = \frac{RT}{zF} \left[\mu^{o}_{Mz+} + z\mu_{e^-}(M) - \mu_{M}(M) \right] \qquad ......(7)$$

وهكذا إذا كان فرق الجهد القياسي معلومًا فيمكننا حساب فرق الجهد الكهربائي لأي فعالية أيونية أخرى وذلك من توحيد معادلتي (6-) و (7-) :

$$\Delta \o = \Delta \o^{o} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Mz+} \qquad ......(8)$$

(ب) غاز في توازن مع محلول أيوناته :

وكمثال على هذا النوع، قطب الهيدروجين ويكتب $H^{+}_{(aq)} \mid H_{2(g)} \mid pt$ حيث يستخدم البلاتين عنا كمصدر أو جامع للالكترونات وهو لا يدخل في تفاعل القطب أو قطب الكلور الذي يمثل بـ $Cl^{-}_{(aq)} \mid Cl_{2(g)} \mid pt$.

هذا النوع من الأقطاب يعرف بالأقطاب الغازية Gas Electrodes والتوازنات لها تكتب كما يلي :



1) $\frac{1}{2} Cl_{2(g)} + e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-}_{(aq)}$ (الإتزان في قطب الكلور)



2) $H^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_{2(g)}$ (الإتزان في قطب الهيدروجين)

والآن لنحاول استنتاج معادلتي فرق الجهد الكهربائي $\Delta \o$ للتوازنين أعلاه وكما يلي :

عند الاتزان تكون الجهود الكهروكيميائية μ للمواد المتفاعلة تساوي تلك للمواد الناتجة وبذا نكتب لتوازن قطب الكلور الآتي :



$$\frac{1}{2} \mu_{Cl_2}(g) + \mu_{e^-}(pt) \rightleftharpoons \mu_{Cl^-}(S) \qquad ......(9)$$

ولتوازن قطب الهيدروجين :



$$\mu^{+}_{H}(S) + \mu_{e^-}(pt) \rightleftharpoons \mu_{H_2}(g) \qquad ......(10)$$

ووفقًا لمعادلة (1) يكون عندنا :

$$\left.\begin{aligned} \mu_{H_2}(g) &= \mu_{H_2}(g) \\ \mu_{Cl_2}(g) &= \mu_{Cl_2}(g) \\ \mu_{e^-}(pt) &= \mu_{e^-}(pt) - F\phi(pt) \\ \mu_{Cl^-}(S) &= \mu_{Cl^-}(S) - F\phi(S) \\ \mu_{H^+}(S) &= \mu_{H^+}(S) + F\phi(S) \end{aligned}\right\} \quad \text{......(11)}$$

وعند التعويض عن الجهـود الكهروكيميائيـة أعـلاه بـما يـساويها مـن معادلـة (11) في معادلتي (10) ، (9) نحصل على :

$$\tfrac{1}{2}\mu_{Cl_2}(g) + [\mu_{e^-}(pt) - F\phi(pt)] = [\mu_{Cl^-}(S) - F\phi(S)] \quad \text{......(12)}$$

$$[\mu_H^+(S) + F\phi(S)] + [\mu_{e^-}(pt) - F\phi(pt)] = \tfrac{1}{2}\mu_{H_2}(g) \quad \text{......(13)}$$

وبعد ترتيب المعادلتين (13) ، (12) نكتب :

$$\Delta\phi = \phi(pt) - \phi(S) = \frac{1}{F}[\tfrac{1}{2}\mu_{Cl_2}(g) + \mu_{e^-}(pt) - \mu_{Cl^-}(S)] \quad \text{......(14)}$$

$$\Delta\phi = \phi(pt) - \phi(S) = -\frac{1}{F}[\tfrac{1}{2}\mu_{H_2}(g) - \mu_{e^-}(pt) - \mu_H^+(S)] \quad \text{......(15)}$$

ويمكن التعبير عن الجهود الكيميائية μ للأيونات والغازات بالمعادلات التالية :

$$\left.\begin{aligned} \mu_{Cl^-} &= \mu^o_{Cl^-} + RT\ln a_{Cl^-} \\ \mu_H^+ &= \mu^{o+}_H + RT\ln a_H^+ \\ \mu_{H_2}(g) &= \mu_{H2} + RT\ln\frac{f_{H_2}}{P^o} \\ \mu_{Cl_2}(g) &= \mu_{Cl2} + RT\ln\frac{f_{Cl_2}}{P^o} \end{aligned}\right\} \quad \text{......(16)}$$

حيث f تمثل الضغط المكافئ **Equivalent pressure** أما P^o فهو الـضغط القيـاسي وهو يساوي **1 atm** . والآن نعوض عن الجهود الكيميائية μ بما يساويها من معـادلات (16)

في معادلتي (15) ، (14) لنحصل على :

$$\Delta\o = \frac{1}{F}\left[\tfrac{1}{2}\mu^o_{Cl_2} + \mu_{e^-}(pt) - \mu^o_{Cl^-} \right] + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{(f_{Cl_2})^{1/2}}{(a_{Cl})} \right) \quad ......(17)$$

$$\Delta\o = \frac{1}{F}\left[\tfrac{1}{2}\mu^o_{H_2} - \mu_{e^-}(pt) - \mu^o_{H^+} \right] - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{(f_{H_2})^{1/2}}{(a_{H^+})} \right) \quad ......(18)$$

أما فرق الجهد القياسي $\Delta\o^o$ حيث فعالية الأيونات تساوي واحدًا والضغط المكافي للغازات يساوي واحد للقطبين الغازيين فيعطي بالمعادلتين التاليتين :

$$\Delta\o^o = \frac{1}{F}\left[\tfrac{1}{2}\mu^o_{Cl_2} + \mu_{e^-}(pt) - \mu^o_{Cl^-} \right] \quad ......(19)$$

$$\Delta\o^o = -\frac{1}{F}\left[\tfrac{1}{2}\mu^o_{H_2} - \mu_{e^-}(pt) - \mu^o_{H^+} \right] \quad ......(20)$$

وعندئذ فإن فرق الجهد الكهربائي لهذين القطبين الغازيين عند أي ضغط مكافئ وأي فعالية للأيونات يكتب الآتي :

$$\Delta\o = \Delta\o^o + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{(f_{Cl^2})^{1/2}}{(a_{Cl})} \right) \quad ......(21)$$

$$\Delta\o = \Delta\o^o - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{(f_{Cl^2})^{1/2}}{(a_{Cl})} \right) \quad ......(22)$$

(ج) قطب لمعدن M مغطي بطبقة من ملحه شحيح الذوبان $X_{v-}\ \ M_{v+}$:

وهذا القطب مغمور في محلول كأن يكون ملح ذائب أو حامض يحتوي على الأيون السالب X^{z-}. والمثال الشائع هنا هو قطب فضة – كلوريد الفضة الذي يمثل بـ $Cl^-_{(aq)} \mid AgCl_{(S)} \mid Ag$.

وقطب الكالوميل $Hg \mid Hg_2Cl_{2(s)} \mid Cl^-_{(aq)}$. ويمكن أن نكتب تفاعل القطب هنا بخطوتين :

الأولى بين معدن القطب وأيونات هذا المعدن في الملح الشحيح الذوبان. أي لقطب الفضة نكتب :



$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$$

والخطوة الثانية بين أيونات X^{z-} في المحلول ونفس الأيونات في الملح الشحيح الذوبان. أي لنفس القطب نكتب :



$$AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

وهذا سيكون التفاعل الكلي للقطب عند التوازن كما يلي :



$$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

وبصورة مشابهة نكتب تفاعل القطب الكلي عند الإتزان لقطب الكالوميل كالآتي:



$$\tfrac{1}{2} Hg_2 Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Hg + Cl^-$$

والآن لنأخذ قطب الفضة ولنجد فرق الجهد الكهربائي له مثلما عملنا مع الأقطاب السابقة في أ ، ب وكما يلي :

$$\bar{\mu}_{AgCl} + \bar{\mu}_{e^-}(Ag) = \bar{\mu}_{Ag}(Ag) + \bar{\mu}_{Cl^-}(S) \qquad ......(23)$$

واستناداً لمعادلة (1) نكتب ما يلي :

$$\left.\begin{aligned} \bar{\mu}_{AgCl} &= \mu_{AgCl} \\ \bar{\mu}_{Cl^-} &= \mu_{Cl^-}(S) - F\phi(S) \\ \bar{\mu}_{e^-}(Ag) &= \mu_{e^-}(Ag) - F\phi(Ag) \\ \bar{\mu}_{Ag}(Ag) &= \mu_{Ag}(Ag) \end{aligned}\right\} \qquad ......(24)$$

وإذن يمكن كتابة معادلة (23) بالشكل التالي :

$$\mu_{AgCl} + \mu_{e^-}(Ag) - F\phi(Ag) = \mu_{Ag}(Ag) + \mu_{Cl^-}(S) - F\phi(S)$$

أو بعد ترتيبها تصبح :

$$\Delta\phi = \phi(Ag) - \phi(S) = \frac{1}{F}[\mu_{AgCl} + \mu_{e^-}(Ag) - \mu_{Cl^-}(S) - \mu_{Ag}(Ag)] \quad ...(25)$$

أما الجهود الكيميائية μ لكل من Cl^- والمادة الصلبة AgCl فتعطي كالآتي :

$$\mu_{Cl^-}(S) = \mu^o_{Cl^-}(S) + RT \ln a_{Cl^-} \quad ......(26)$$

$$\mu_{AgCl} = \mu^o_{AgCl}$$

وهكذا يمكننا كتابة معادلة (25) بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \frac{1}{F}[\mu^o_{AgCl} + \mu_{e^-}(Ag) - \mu^o_{Cl^-}(S) - \mu_{Ag}(Ag)] - \frac{1}{F} /na_{Cl^-} \quad ...(27)$$

ومنها نحصل على $\Delta\phi^o$ (حيث $a_{Cl^-} = 1$) وكالآتي :

$$\Delta\phi^o = \frac{1}{F}[\mu^o_{AgCl} + \mu_{e^-}(Ag) - \mu^o_{Cl^-}(S) - \mu_{Ag}(Ag)] \quad ......(28)$$

وعندئذ نكتب $\Delta\phi$ عند أية فعالية لأيونات Cl^- وكما يلي :

$$\Delta\phi = \Delta\phi^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad ......(29)$$

ومن هذا يتضح أن فرق الجهد الكهربائي لهذا النوع من الأقطاب يعتمد على فعالية الأيون السالب في المحلول (أي أيونات الكلوريد Cl^-)

(د) أقطاب أكسدة‌اختزال Reduction- Oxidation (Redox) Electrods :

ووجد عملياً أن جميع الأقطاب تتضمن على تفاعل أكسدة – اختزال. ولكن جرت العادة على أن أقطاب أكسدة – اختزال تشير إلى الحالة التي فيها يحتوي المحلول على نوعين من حالات الأكسدة. ويغمر في هذا المحلول قطب معدني يعمل كمصدر أو مستقبل للالكترونات. فمثلاً يغمر سلك البلاتين في محلول يحتوي على Fe^{2+} و Fe^{3+} وقطب الأكسدة – اختزال الناتج يكتب بالشكل $Fe^{2+}_{(aq)}, Fe^{3+}_{(aq)} \mid Pt$ أما تفاعل القطب عند التوازن هو :



$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

أو بصورة عامة نكتب :



$$Ox^{z} + \nu e \rightleftharpoons Red^{z-y} \qquad ...... (30)$$

حيث O_x هي الصيغة المؤكسدة (Fe^{3+} في مثالنا أعلاه) في حين Red هي الصيغة المختزلة (Fe^{2+} في نفس المثال) وتشير v إلى عدد الالكترونات المستخدمة في تفاعل القطب (وهي تساوي واحد في اتزان حديديك – حديدوز) أما شرط الاتزان فهو :

$$\bar{\mu}_{ox}(S) + \nu \bar{\mu}_{e^-}(pt) = \bar{\mu}_{Red}(S) \qquad ...... (31)$$

أما الجهود الكهروكيميائية فتعطي كما يلي :

$$\left.\begin{aligned} \bar{\mu}_{ox}(S) &= \mu_{ox}(S) + zF\phi(S) \\ \bar{\mu}_{e^-}(pt) &= \mu_{e^-}(pt) - F\phi(pt) \\ \bar{\mu}_{Red}(S) &= \mu_{Red}(S) + (z-\nu)F\phi(S) \end{aligned}\right\} \qquad ...... (32)$$

وبعد التعويض عن الجهود الكهروكيميائية في معادلة (31) بما يساويها من معادلة (32) نحصل على :

$$\mu_{ox}(S) + zF\phi(S) + \nu\mu^{-}_{e}(pt) - \nu F\phi(pt) = \mu_{Red}(S) + (z-\nu)F\phi(S)$$

وبعد ترتيبها تصبح بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \phi(pt) - \phi(S) = \frac{1}{\nu F}\left[\mu_{ox}(S) - \mu_{Red}(S) + \nu\mu^{-}_{e}(pt)\right] \qquad ...... (33)$$

وكالسابق نعطي الجهود الكيميائية بالصيغ التالية :

$$\mu_{ox}(S) = \mu^{o}_{ox} + RT\ln a_{ox}\ , \quad \mu_{Red}(S) = \mu^{o}_{Red} + RT\ln a_{Red} \qquad ...(34)$$

هذه الجهود عند تعويضها في معادلة (33) نحصل على :

$$\Delta\phi = \frac{1}{\nu F}\left[\mu^{o}_{ox} - \mu^{o}_{Red} + \nu\mu^{-}_{e}(pt)\right] + \frac{RT}{\nu F}\ln\left[\frac{a_{ox}}{a_{Red}}\right] \qquad ......(35)$$

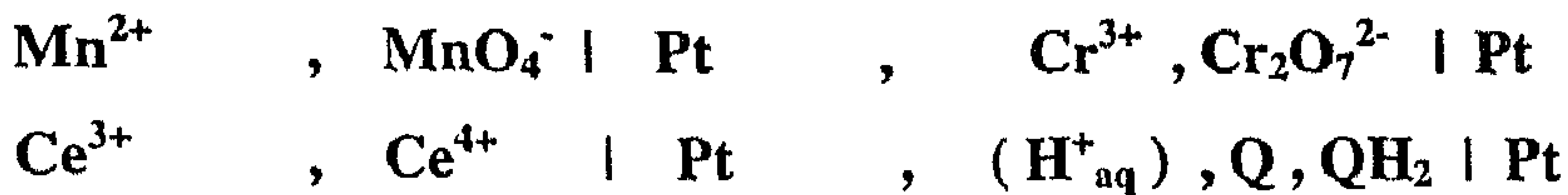
وعندما يكون $a_{ox} = a_{Red} = 1$ فإن $\Delta ø = \Delta ø^{o}$ أي أن :

$$\Delta ø^{o} = \frac{1}{\nu F} [\mu^{o}_{ox} - \mu^{o}_{Red} + \nu \mu_{e^-} (pt)] \qquad ......(36)$$

وبربط معادلتي (35-) و (36-) نصل إلى :

$$\Delta ø = \Delta ø^{o} + \frac{RT}{\nu F} \ln [\frac{a_{ox}}{a_{Red}}] \qquad ...... (37)$$

ومن الأمثلة الأخرى على هذا النوع من الأقطاب :



Mn^{2+} , MnO_4^- | Pt , Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ | Pt

Ce^{3+} , Ce^{4+} | Pt , (H^+_{aq}) , Q , QH_2 | Pt

(حيث QH_2 تشير إلى الهايدرو كوينون)

(هـ) **قطب الزجاج** : Glass Electrode :

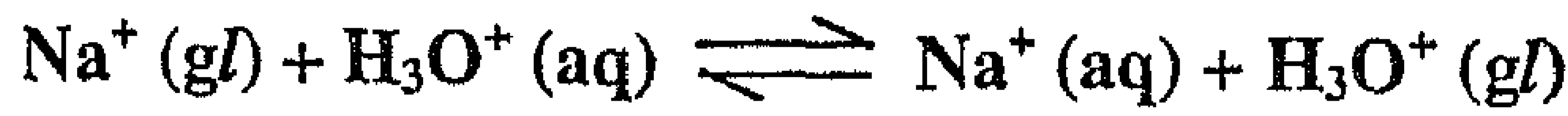
يستخدم هذا القطب لقياس **pH** المحاليل وهو يشتمل عمليًا على منتفخ رقيق يحتوي في داخله على قطب فضة – كلوريد الفضة (AgCl – Ag) مغمور في محلول مائي من **HGl**.

نعلم أن الزجاج يحتوي في تركيبه على شبكة من الارتباطات التساهمية بين ذرات من السليكون والأوكسجين والشحنة الإجمالية لهذه الشبكة هي سالبة. ويوجد أيضًا أيونات موجبة مثلي Na^+ في فراغات موجودة ضمن الشبكة. وهذه الأيونات الموجبة لها القابلية على الانتقال خلال الزجاج .

كما أن وجود غشاء زجاجي رقيق يفصل بين محلولين مختلفين في قيم **pH** لكل منهما سيولد فرق جهد على جانبي الغلاف الزجاجي وهو يتناسب مباشرة مع الفرق في قيمتي الـ **pH** للمحلولين .

أما عمل الغشاء الزجاجي فيتضمن انتقال أيونات الصوديوم Na^+ الموجودة في مادة الغشاء الزجاجي إلى المحلول وانتقال أيونات الهيدروجين H^+_3O من المحلول إلى الغشاء

الزجاجي. وهذا الانتقال يعطي الاتزان التالي :



$$Na^{+}(gl) + H_3O^{+}(aq) \rightleftharpoons Na^{+}(aq) + H_3O^{+}(gl)$$

حيث **gl** تمثل الحالة الزجاجية و **aq**. الحالة المائية .

والآن لنرى كيف يتناسب فرق الجهد على جانبي الغشاء مباشرة مع الفرق في قيمتي الـ **pH** لمحلولين مفصولين بهذا الغشاء الزجاجي



$$H^{+}_{3}O\,(aq) \rightleftharpoons H^{+}_{3}O\,(gl)$$

وله نكتب الكروكيميائية كالآتي :

$$\bar{\mu}_{H^{+}_{3}O}\,(aq) = \bar{\mu}_{H^{+}_{3}O}\,(gl)$$

وبدلالة الجهود الكيميائية تكون :

$$\mu_{H_3^{+}O}\,(aq) + F\phi\,(aq) = \mu_{H_3^{+}O}\,(gl) + F\phi\,(gl)$$

$$\phi(gl) - \phi\,(aq) = \frac{1}{F}\left[\,\mu_{H_3^{+}O}\,(aq) - \mu_{H_3^{+}O}\,(gl)\,\right]$$

وإذا أعطينا للمحلولين رقمين 2.1 في النظام الذي عندنا هنا والذي يتكون من :

محلول (1) | غشاء زجاجي | محلول (2) فسوف نحصل على :

$$\phi\,(gl,1) - \phi(1) = \frac{1}{F}\left[\,\mu^{o}_{H_3^{+}O}\,(aq) - \mu_{H_3^{+}O}\,(gl)\,\right] + \frac{RT}{F}\ln a_{H_3^{+}O} \quad (1)$$

$$\phi\,(gl,2) - \phi(2) = \frac{1}{F}\left[\mu^{o}_{H_3^{+}O}\,(aq) - \mu_{H_3^{+}O}\,(gl)\,\right] + \frac{RT}{F}\ln a_{H_3^{+}O} \quad (2)$$

حيث تشير (**gl,1**) **ø** و (**gl,2**) **ø** إلى جهود الغشاء الزجاجي عند السطوح البينية مع محلول (1) ومحلول (2) على التوالي .

وبطرح المعادلتين الأخيرتين من بعضهما الآخر ينتج لنا :

$$\phi(2) - \phi(1) = [\,\phi(gl,2) - \phi(gl,1) + \frac{2.303\ RT}{F}\,[\log a_{H_3O^+}(2)\,]$$

وبما أن :

$$-\log a_{H_3O^+}(1) = pH(1) \quad , \quad -\log a_{H_3O^+}(2) = pH(2)$$

عندئذ نكتب :

$$\phi(2) - \phi(1) = [\,\phi(gl,2) - \phi(gl,1)\,] + \frac{2.303\ RT}{F}\,[\,pH(2) - pH(1)\,]$$

وعلميًا عندما يكون المحلولان (1) و (2) متشابهين لدرجة معقولة فإن فرق الجهد المولد عبر الغشاء الزجاجي [$\phi(gl,2) - \phi(gl,1)$] يكون صغير وهو يعتمد على الخواص الفيزيائية للزجاج .

(ز) الاتزان الغشائي: Membrane Equilibrium :

إذا كان عندنا محلولان من KCl (لنرمز للمحلول الأكثر تركيزًا بـ i والأقل تركيزًا بـ j) مفصولين بغشاء يسمح بمرور أيونات K^+ ولا يسمح بمرور جزيئات المذيب ولا أيونات Cl^- . وإذن فإن أيونات K^+ ستنفذ خلال الغشاء من المحلول i إلى المحلول j . وهذا سيؤدي إلى ظهور الشحنة الموجبة على المحلول j والشحنة السالبة على المحلول i.

وطبيعي فإن ظهور الشحنة السالبة على المحلول i سيعمل على إبطاء عملية نفاذ أيونات K^+ (تجاذب) خلال الغشاء إلى الجهة الثانية وبالمقابل فإنها تعمل على تسريع انتقال هذه الأيونات من محلول j إلى i. وفي النهاية سنصل إلى حالة الاتزان التي عندها يكون معدل نفاذ أيونات البوتاسيوم K^+ بالاتجاهين متساويًا .

وعند الاتزان يكون الجهد الكهروكيميائي لأيونات K^+ متساويًا عند جهتي الغشاء أي أن :

$$\bar{\mu}_{K^+}(i) = \bar{\mu}_{K^+}(i) \qquad \ldots\ldots (38)$$

وبدلالة الجهود الكيميائية تكون :

$$\mu_{K^+}(i) + F\phi(i) = \mu_{K^+}(j) + F\phi(j)$$

أو :

$$\Delta\phi = \phi(i) - \phi(j) = \frac{1}{F}\,[\,\mu_{K^+}(j) - \mu_{K^+}(i)\,] \qquad ......(39)$$

وبما أن :

$$\mu_{K^+}(j) = \mu^o_{K^+}(j) + RT/na_{K^+}(j)$$
$$\mu_{K^+}(i) = \mu^o_{K^+}(i) + RT/na_{K^+}(i) \qquad ......(40)$$

لذا يمكن كتابة المعادلة (39) بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \frac{1}{F}\,[\,\mu^o_{K^+}(j) - \mu^o_{K^+}(i)\,] + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{K^+}(j)}{a_{K^+}(i)}\right) \qquad ......(41)$$

ويسمى $\Delta\phi$ بالجهد الغشائي **membrane potential** ، وإذا كان المذيب هو نفسه في المحلولين (في **i** و **j**) فإن $(\mu^o_{K^+}(i) = \mu^o_{K^+}(i))$ وهذا سيجعل معادلة (41) تختزل للصيغة التالية :

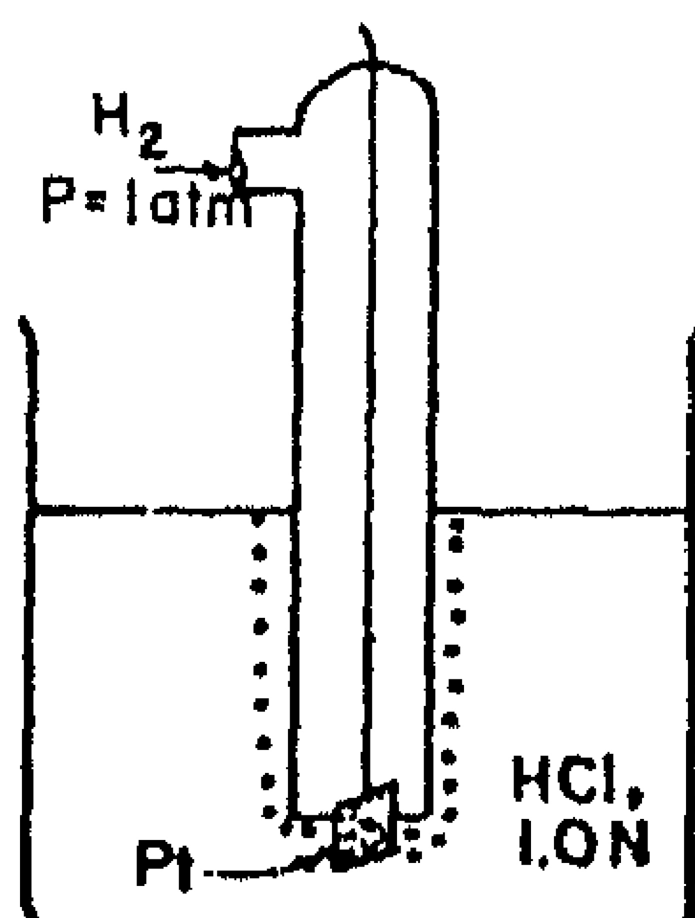
$$\Delta\phi = \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{K^+}(j)}{a_{K^+}(i)}\right) \quad \text{(حيث المذيب هو نفسه في المحلولين)} \qquad ...(42)$$

نلاحظ إن الغشاء هنا لا يسمح بنفاذ جزيئات المذيب والتوازن في هذه الحالة يسمى بالاتزان الغشائي اللازموزي **Nonsmotic Membrane Equilibrium** . ولكن الأكثر شيوعًا هو أن الغشاء يسمح لنفاذ جزيئات المذيب إضافة إلى أيون أو أكثر من الأيونات الموجودة في المحلول . الاتزان في مثل هذه الحالة يعرف بالاتزان الغشائي اللازموزي (ويعرف أيضًا بالاتزان الغشائي لدونان) (**Donnan Membrane Equilibrium**) .

وقبل أن ننتقل إلى الخلايا الكهروكيميائية نودأن نذكر بصورة وجيزة حول مصطلح الأقطاب المرجعية الذي يكثر ذكره في مجال الكيمياء الكهربائية حيث أن من بين الأقطاب المرجعية المهمة ما نذكره هنا : قطبي الهيدروجين القياسي والكالوميل فقط .

قطب الهيدروجين القياسي :

وهو كما مبين بالشكل أدناه :



أما تفاعل القطب هو :

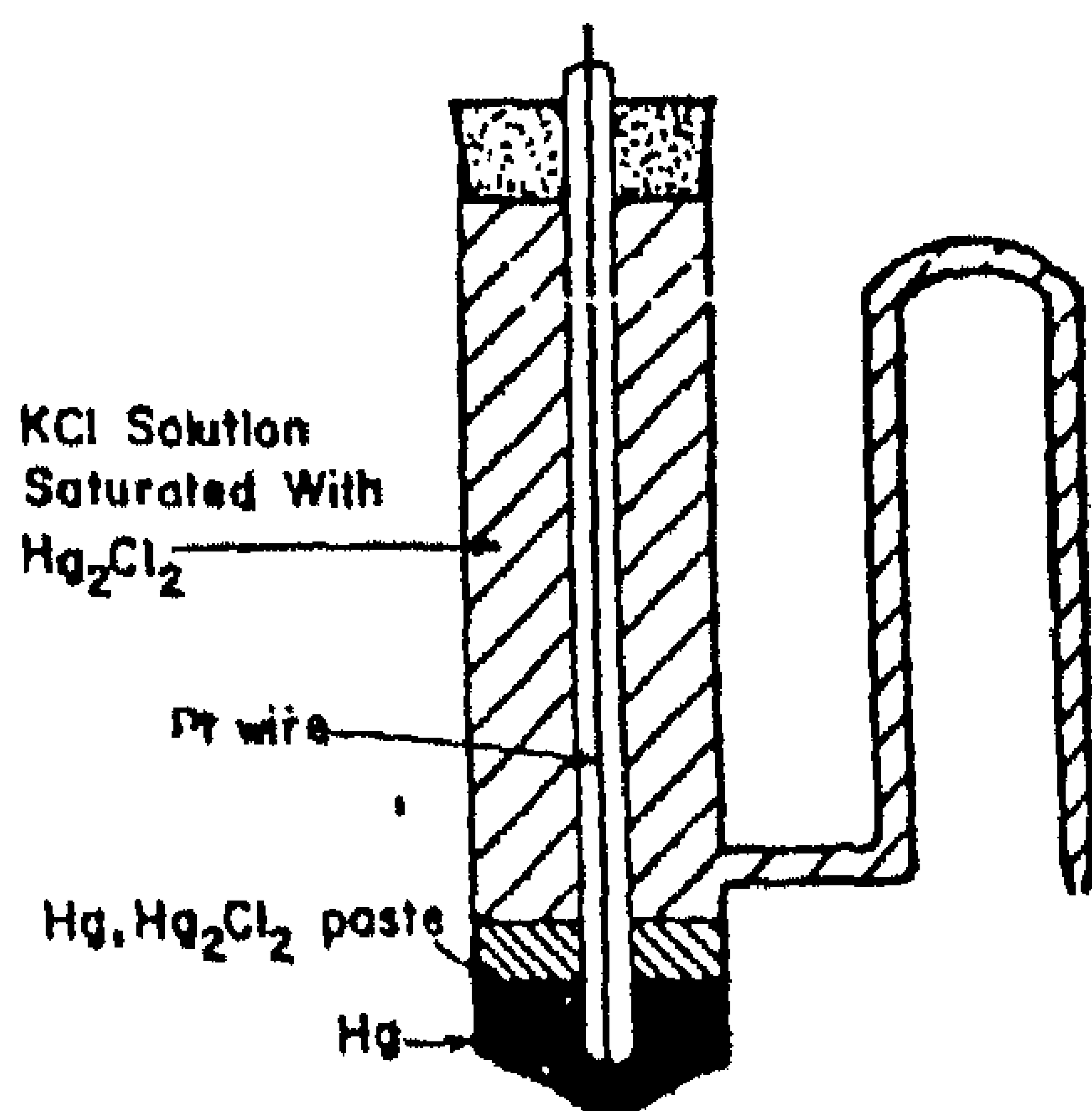


$$H_{2(g)} \longrightarrow 2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

وبالتأكيد فإن هذا التفاعل لا يحدث ما لم يرتبط هذا القطب إلى نصف خلية أخـر. وقـد تم إعطاء هذا القطب القياسي جهدًا اختياريًا مساويًا لصفر .

قطب الكالوميـل :

وهو موضح أدناه :



أما تفاعل القطب فهو.



$$Hg_2Cl_2\,(s) + 2e^{-} \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^{-}\,(c)$$

حيث الرمز c على أيون الكلوريد يشير إلى تركيز Cl^- . أما جهد هذا القطب فيعتمد على تركيز أيونات Cl^- وندون أدناه جهود أقطاب الكالوميل في هذا الجدول :

القطب	الجهد عن t^oC	التفاعل
$KCl(0\text{-}1M)[Hg_2Cl_2\text{-}Hg(s) \mid Hg(l)$	$0.3338 - 7 \times 10^{-5}(t-25)$	$Hg_2Cl(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$ (0.1 M)
$KCl(1M)[Hg_2Cl_2 - Hg(s) \mid Hg(l)$	$0.2800 - 2.4 \times 10^{-4}(t-25)$	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl$ (1 M)
$KCl\ [Hg_2Cl_2 - Hg(s) \mid Hg(l)$ (محلول مشبع)	$0.2415 - 7.6 \times 10^{-4}(t-25)$	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$ (مشبع)

مثال (1) :

إمرار غاز الكلور فوق قطب البلاتين المغمور في محلول NaCl عند درجة حرارة 25°C أوجد التغير في $\Delta\text{ø}$ عندما ازداد ضغط غاز الكلور من 1 atm إلى 2atm مفترضًا أن الغاز يسلك سلوكًا مثاليًا عند الضغوط المذكورة أعلاه .

الحل :

نطبق معادلة (21):

$$\Delta\text{ø} = \Delta\text{ø}^0 + \frac{RT}{F}\ln\left[\frac{(f_{Cl^2})}{(a_{Cl})}\right]^{1/2}$$

ونرمز لفرق الجهد الكهربائي عند الضغط 1 atm بـ $\Delta\text{ø}_1$ ولفرق الجهد الكهربائي عند الضغط 2 atm بـ $\Delta\text{ø}_2$.

أما السلوك المثالي للغاز فهو يجعل f (الضغط المكافىء) مساوية للضغط الاعتيادي أما فعالية أيونات Cl^- فقد بقيت ثابتة. وعندئذ نكتب :

$$\Delta\text{ø}_2 - \Delta\text{ø}_1 = \frac{RT}{F}\ln\left[\frac{(f_2)}{(f_1)}\right]^{1/2}$$

$$= (0\text{-}025\ V) (½ / n2) = 0.0089\quad V$$

(حيث $1J = 1\ V.C.$: 1 جول = 1 فولت . كولوم) .

مثـــال (2) :

لدينا قطب فضة – كلوريد الفضة مغمور في محلول مشبع بـ AgCl عند درجة حرارة 25°C (المولالية لأيونات Cl^- فيه تساوي $10^{-5}\ mol\ kg^{-1}$) وعندما أضيف له محلول كلوريدالبوتاسيوم ازدادت المولاية لتصبح $10^{-2} mol\ kg^{-1}$ وإذا كان معاملاً الفعالية عند هذين التركيزين مساويين إلى 0-996 و 0-906 على التوالي. فأحسب التغير في $\Delta ø$ من جراء التغير في التركيز .

الحــل :

نستخدم معادلة (29) :

$$\Delta ø = \Delta ø^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = \Delta ø^o - \frac{RT}{F} \ln (m_{Cl^-}\ \gamma_{Cl^-})$$

فبالنسبة للتركيز الأول تكون $\Delta ø_1$

$$\Delta ø_1 = \Delta ø^o - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln (0.996 \times 10^{-5})$$

وللتركيز الثاني تكون $\Delta ø_2$

$$\Delta ø_2 = \Delta ø^o - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln (0\text{-}906 \times 10^{-2})$$

أما التغير في $\Delta ø$ فهي :

$$\Delta ø_2 - \Delta ø_1 \quad = - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln \frac{0.906 \times 10^{\ 2}}{0.996 \times 10^{\ 2}}$$

$$= - 0.175\ \ V$$ (فولت)

<u>مثــال (3) :</u>

لوحظ أن الغشاء في الخلية العصبية للكائن الحي تكـون أكثـر نفاذيـة لأيونـات K^+ ممـا لأيونات أخرى (مثل Na^+ و Cl^-). وقد وجد عند درجة حرارة 25°C أن مولايـة أيونـات K^+ في المحلـول داخـل الخليـة حـوالي 30 أو 40 مـرة أكـبر ممـا هـو خـارج الخليـة. فـما هـو فرق الجهد عبر الغشاء .

<u>الحــل :</u>

نتيجـة لوجـود أيونـات Na^+ و Cl^- فـإن الـشدات الأيونيـة **ionic strengths** داخـل وخارج الخلية تكون متساوية تقريبًا. وبذا يمكننا أخذ معامل الفعالية (γ) لأيونـات K^+ أنهـا متساوية على جانبي الغشاء .

والآن نستخدم معادلة (42) :

$$\Delta\text{ø} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{K^+}(j)}{a_{K^+}(i)} \right]$$

$$= \frac{(8.31\ JK^{-1}\ mol^{-1})(298K)}{(96493\ C.\ mol^{-1})} \ \ln \ \frac{1 \times \gamma k^+}{35 \times \gamma k^+}$$

$$= -0.091\ V \text{ فولت } \qquad = -91\ mV \text{ ملي فولت}$$

في حين أن القيمة الملحوظة لجهد الغشاء هي 70− ملي فولت. وهذا الاخـتلاف يعـود إلى أن أيونات K^+ في المحاليل في الكائنات الحية ليست في توازن .

(3) الخلايا الكهروكيميائية: Electrochemical Cells:

تشمل الخلية الكهروكيميائية على نظامين يتكون كل منهما من قطـب – محلـول أيـوني ويسمى كل من هذين النظامين بنصف خلية **half cell** اللـذين يرتبطـان سـوية بواسـطة حاجز مسامي مثلاً، وكما يربط كل قطب في الخلية : بواسـطة سـلك نحـاسي ويوصـل إلى

جهاز مقياس الجهد Potentiometer وهو يعطي فرق الجهد بين طرفي القطبين والذي يساوي مجموع الجهود المتولدة عن السطح المشترك لكل قطب – محلول أيوني Electrode-Solution Interface Potential مضافًا إليه جهد التقاء المحلولين الأيونيين Liquid-junction potential أما إذا كان القطبان مغمورين في محلول أيوني مشترك ففي هذه الحالة لا يوجد جهد التقاء سائل – سائل .

إن القطب الذي يسلك كمصدر للالكترونات يسمى الكاثود **Cathode** والآخر الذي يستقبل الالكترونات يسمى الأنود **Anode** أما الخلايا التي فيها تتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية (أي الخلايا التي تنتج تيار) فتسمى بالخلايا الجلفانية **Galvanic Cells** (أو الخلايا الفولتية **Voltaic Cells**) في حين تعرف الخلايا التي تأخذ الطاقة كهربائية من مصدر خارجي لاستخدامه في حدوث تفاعل كيميائي بالخلايا الالكترونية **Electrolyte Cells** .

الخلايا الجلفانية :

من الأمثلة على هذا النوع من الخلايا نأخذ خلية دانيال . هذه الخلية تتضمن وجود حاجز مساحي يفصل حجيرة حاوية على قضيب من **Zn** مغمور في محلول $ZnSO_4$ عن أخرى حاوية على قضيب من **Cu** مغمور في محلول $CuSO_4$ هذا وأن القطبين **Cu , Zn** قد ربطا إلى سلكين نحاسيين **Cu' , Cu''** (هذين السلكين يعرفان بأطراف التوصيل **Terminals**) ويسمح الحاجز المسامي بمرور الأيونات من محلول إلى آخر فقط ولنأخذ الآن حالة الدائرة الكهربائية المفتوحة ولا تسمح بمرور التيار الكهربائي ، فنجد عند قطب الخارصين يتولد اتزان بين أيونات Zn^{2+} في المحلول وأيونات Zn^{2+} في معدن القطب أي أن :



$$Zn^{2+}\,(zn) = Zn^{2+}\,(aq)$$

وعند إضافة هذه المعادلة إلى الاتزان بين أيونات الخارصين وذرات الخارصين في معدن الزنك [$Zn = Zn^{2+}\,(zn) + 2e^-\,(Zn)$] سنحصل على الاتزان عند السطح المشترك بين القطب – محلول أيوناته أي بين $Zn - ZnSO_4$ ، هذا الاتزان هو :



$$Zn = Zn^{2+}\,(aq) + 2e^-\,(Zn)$$

وما دام إن فرق الجهد بين القطب Zn والمحلول $ZnSO_4$ لا يمكن قياسه مباشرة فإننا لا نعرف فيما إذا كان Zn له جهد أعلى أو أقل مما هو لمحلول $ZnSO_4$. ولكن لنفترض أنه هناك خسارة في أيونات Zn^{2+} من القطب إلى المحلول. هذه الخسارة تترك شحنة سالبة على القطب Zn وبذا تجعله عند جهد أقل مما هو للمحلول أي أن: $ø (Zn) < ø (aq . ZnSO_4)$.

وبصورة مماثلة يحدث اتزان عند السطح المشترك بين النحاس ومحلول كبريتات النحاس . والمعروف هو أن معدن النحاس أقل فعالية من معدن الزنك وأن ميل انتقال Cu^{2+} من القطب إلى المحلول $CuSO_4$ أقل بكثير من ميل انتقال أيونات Zn^{2+} من قطب Zn إلى محلول $ZnSO_4$. ولذا فنحن نتوقع لتراكيز متقاربة من محلولي $CuSO_4$ و $ZnSO_4$ إن قطب النحاس عند التوازن سيمتلك شحنة سالبة أصغر (أو أقل) مما لقطب Zn .

وأذن لنفترض أنه الاتزان يكون جهد قطب Cu أكبر مما هو لمحلول $CuSO_4$ أي أن: $ø (Cu) > ø (aq. CuSO_4)$ والآن ماذا يجري عند نقطة التقاء القطب بالسلك الموصل ؟ نجد أنه يحدث تبادل متوازن للالكترونات بين قطب الزنك والسلك 'Cu متكونًا بذلك فرق جهد بين هذين الطورين. وبما أن فرق الجهد بين طورين مختلفي التركيب لا يمكن قياسه مباشرة لذا فإن قيمة فرق الجهد هذا هي غير معروفة ولكنه من الأكثر احتمالاً أن يكون :

$$Ø (Cu') < ø (Zn)$$

أما عند نقطة التقاء قطب النحاس بالسلك الموصل "Cu فإنه لا يوجد فرق في الجهد بينها لأنهما من نفس المعدن. حيث أن :

$$\mu_{e^-} (Cu) - F ø (Cu) = \mu_{e^-} (Cu'') - Fø (Cu'')$$

وبما أن : $\mu_{e^-} (Cu) = \mu_{e^-} (Cu'')$ فسيكون أذن :

$$ø (Cu) = ø (Cu'') \text{ or } \Delta ø = 0$$

وهناك فرق جهد عند . التقاء محلولي $ZnSO_4$ و $CuSO_4$ ومع ذلك فإن فرق الجهد هذا هو صغير مقارنة بفروق الجهود الأخرى في الخلية معتبرين أن :

$$\text{Ø}(aq\ ZnSO_4) = ø(aq.\ CuSO_4)$$

وتبين أن فرق الجهد لخلية المقاس بين طرفي التوصيل Cu'' و Cu' عندما لا يوجد جريان للتيار يسمى بالقوة الدافعة الكهربائية للخلية Electomotive force وبالنسبة لمثالنا هنا تكون القوة الدافعة الكهربائية E (أو يرمز لها غالبًا بـ e.m.f) للخلية :

$$E = ø(Cu'') - ø(Cu') = ø(Cu) - ø(Cu')$$

وعند طرح وإضافة كل من $ø(Zn), ø(aq.\ ZnSO_4), ø(aq.\ Cu\ SO_4)$ على جهة اليمين للمعادلة أعلاه سنصل إلى :

$$E = [\ ø(Cu) - ø(aq.\ CuSO_4)\ ] + [\ ø(aq.\ CuSO_4) - ø(aq.ZnSO_4)\ ]$$
$$+ [\ ø(aq.ZnSO_4) - ø(Zn)\ ] + [\ ø(Zn) - ø / Cu'\ ]$$

ويمكن كتابتها أيضًا بالصيغة التالية :

$$E = \Delta ø_1\ (Cu,\ CuSO_4\ aq.) + \Delta ø_2(CuSO_4aq.,\ ZnSO_4aq.) + \Delta ø_3$$
$$(Zn,\ ZnSO_4\ aq) + \Delta ø_4\ (Zn,\ Cu')$$

ومن هذه المعادلة يتضح إن القوة الدافعة الكهربائية تمثل مجموع فروق الجهد عند السطوح المشتركة بين الأطوار التالية :

$Cu - CuSO_4$ (aq.)	,	$CuSO_4$ (aq.) – $ZnSO_4$ (aq.)
$ZnSO_4$ (aq.) – Zn	,	Zn – Cu'

إن فروق الجهد $\Delta ø_1$ ، $\Delta ø_3$ ، $\Delta ø_4$ جميعها موجبة أما $\Delta ø_2$ فهي صغيرة (وسنهمل مقدارها) ولذا فإن القوة الدافعة الكهربائية E ستكون موجبة وإن الطرف الموصل المرتبط بقطب النحاس (أي Cu'') سيكون عند جهد أعلى مما هو للطرف الموصل المرتبط بقطب الزنك (أي الموصل Cu') ونضع علامة (+) عند طرف قطب النحاس والإشارة (–) عند طرف قطب الزنك

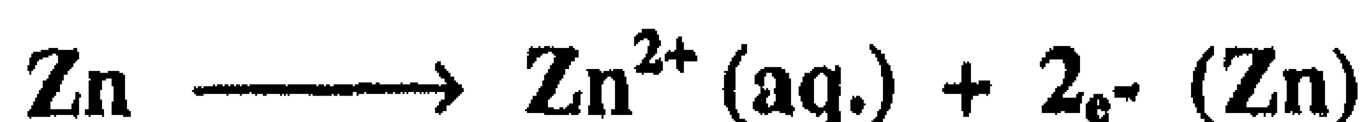
ولنأخذ الآن ما يحدث عندما نكتمل الدائرة الكهربائية لخلية دانيال بعد وضع مقاومة R بين الطرفين الموصلين . لقد بينا أن طرف التوصيل 'Cu (المرتبط بقطب الزنك) يكون عند جهد أقل مما يكون عنده طرف التوصيل "Cu (المرتبط بقطب النحاس) ولهذا فالالكترونات ستضطر للسريان خلال المقاومة R من 'Cu إلى "Cu (حيث أن الالكترونات السالبة الشحنة تتحرك أنيًا من منطقة الجهد المنخفض إلى أخرى ذات جهد أعلى) وعندما تترك الالكترونات طرف التوصيل 'Cu فإن الاتزان سيضطرب عند السطح المشترك Zn – 'Cu مسببًا بذلك سريان الكترونات من Zn إلى 'Cu وهذا بالتالي سيؤثر في الاتزان Zn^{2+} + 2e (Zn) $\rightleftharpoons$ Zn الذي يحدث عند السطح المشترك Zn – $ZnSO_4$ (aq.). وهذا يسبب دخول كمية إضافية من Zn^{2+} (من القطب Zn) إلى المحلول تاركة الكترونات على القطب Zn من أجل التعويض عن تلك التي انتقلت إلى 'Cu .

هذا من جهة ومن جهة أخرى فإن انتقال الالكترونات إلى القطب الآخر (قطب Cu) من الدائرة الكهربائية الخارجية سيسبب في اتحاد أيونات Cu^{2+} من المحلول $CuSO_4$ مع الالكترونات المنتقلة إلى قطب Cu. وسترسب ذرات النحاس على هذا القطب أي :



$$Cu^{2+} (aq) + 2e^- (Cu) \rightleftharpoons Cu$$

وهكذا نرى أنه في المنطقة المحيطة بقطب النحاس يتعرض محلول $CuSO_4$ إلى أفراغ أو إزالة في أيونات Cu^{2+} في حين يظهر في المنطقة المحيطة بقطب الزنك (حيث يوجد محلول $ZnSO_4$) تعزيزًا أو زيادة في أيونات Zn^{2+}. ونتيجة لذلك يتكون فرق جهد بين منطقتي المحلولين المذكورين وسيؤدي إلى جريان الأيونات الموجبة خلال المحلولين من القطب Zn إلى القطب Cu وانيًا تنتقل الأيونات السالبة (ومن خلال المحلولين) باتجاه القطب Zn. وينتقل التيار خلال المحلول بواسطة أيونات Zn^{2+} و Cu^{2+} و SO_4^{2-} وخلال عمل الخلية فإن التفاعلات الكهروكيميائية التي تجري هي :



$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} (aq.) + 2e^- (Zn)$$



$$Cu^{2+} (aq.) + 2e^- (Cu) \longrightarrow Cu$$

أما جريان الالكترونات فيكتب كالآتي :



$$2_{e}\text{- (Zn)} \longrightarrow 2_{e}\text{- (Cu)}$$

ويجمع هذه المعادلات الثلاث نحصل على التفاعل الكلي للخلية الكلفانية :



$$Zn + Cu^{2+} (aq) \longrightarrow Zn^{2+} (aq) + Cu$$

وبما أن الأكسدة **Oxidation** هي فقدان الالكترونات والاختزال **Reduction** هي اكتساب الالكترونات لذا يكون التفاعل $Zn \rightarrow Zn^{2+} (aq.) + 2_{e}\text{-}(Zn)$ تفاعل أكسدة والأخر $Cu^{2+}(aq) + 2_{e}\text{- (Cu)} \rightarrow Cu$ تفاعل اختزال . ويعرف القطب التي تحدث عنده الأكسدة بالأنود (وهنا سيكون القطب الزنك) والذي يحدث عند الاختزال يدعى بالكاثود (أي قطب النحاس) .

والآن لنرى ماذا يحدث للخلية عند تركها مفتوحة الدائرة الكهربائية. إن ما يحدث هو نتيجة للانتشار البطيء لأيونات Cu^{2+} خلال محلول $ZnSO_4$ سيسمح بالنهاية بوصول هذه الأيونات إلى قطب الزنك مسببًا في حدوث تفاعل الأكسدة – الاختزال (التلقائي) :



$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$$

من دون مرور الالكترونات خلال السلك. وهذا سيؤدي إلى تحطيم الخلية ولذا فبدلاً من ذلك تبقي المقاومة موصلة بين طرفي التوصيل، حيث أنه خلال عمل الخلية سيدفع المجال الكهربائي في المحلول أيونات Cu^{2+} بعيدًا عن قطب **Zn**. ولذا تتضمن الخلايا الجلفانية الحديثة مثل البطاريات تفاعلات أقطاب حاوية على أملاح غير ذائبة. حيث يساعد هذا على إمكانية ترك هذا النوع من الخلايا مفتوح الدائرة الكهربائية والسؤال هو كيف يكون تمثيل الخلية الجلفانية تخطيطيًا والواقع أنه يوضع متصل عمودي يعرف بحدود الطور بين طورين مختلفين . ويوضع خط منقط عمودي ليفصل بين سائلين قابلين للامتزاج . وتوضع فاصلة بين الأيونات أو الجزيئات المختلفة والتي تكون موجودة بنفس الطور. فمثلاً نمثل حلية دانيال تخطيطيًا كالآتي :


Cu' | Zn | $ZnSO_4$ (aq) $CuSO_4$ (aq) | Cu ...... (43)

ونلاحظ أنه لم ندخل في مخطط الخلية أعلاه الطرف الموصل "Cu عند جهة اليمين وذلك لأن هذا الطرف الموصل وقطب النحاس يكونان في طور واحد .

وعلى العموم. معظم التمثيلات التخطيطية للخلايا تهمل ذكر أطراف التوصيل ولكنها تؤكد على ذكر مولالية المحاليل الموجودة في الخلية .

ويمكن تحديد القوة الدافعة الكهربائية (E) والتفاعل للخلية الممثلة بتخطيط معين تكون :

أولاً : $E = \o_R - \o_L$

حيث $\o_R$ و $\o_L$ هما جهدي الاختزال في حالة الدائرة الكهربائية المفتوحة لطرفي التوصيل عند جهة اليمين وجهة اليسار لمخطط الخلية .

ثانيًا : تفاعل الخلية يتضمن تفاعل أكسدة عند قطب الجهة اليسرى في مخطط الخلية وتفاعل اختزال عند قطب الجهة اليمنى .

وبالنسبة لمخطط خلية دانيال تكون :

$$E = \o (Cu) - \o (Cu')$$

وقد لاحظنا سابقًا أن : $\o (Cu) > \o (Cu')$ لذا ستكون E موجبة والتفاعل عند


قطب الجهة اليسرى هو : $-Zn = Zn^{2+} + 2_e$


وعند الجهة اليمنى يكون : $Cu^{2+} + 2_{e^-} = Cu$


أما التفاعل الكلي (الإجمالي) فسيكون : $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

ولو افترضنا أننا كتبنا مخطط الخلية بالشكل التالي :


Cu | $CuSO_4$(aq.)¦ $ZnSO_4$(aq) | Zn | Cu'

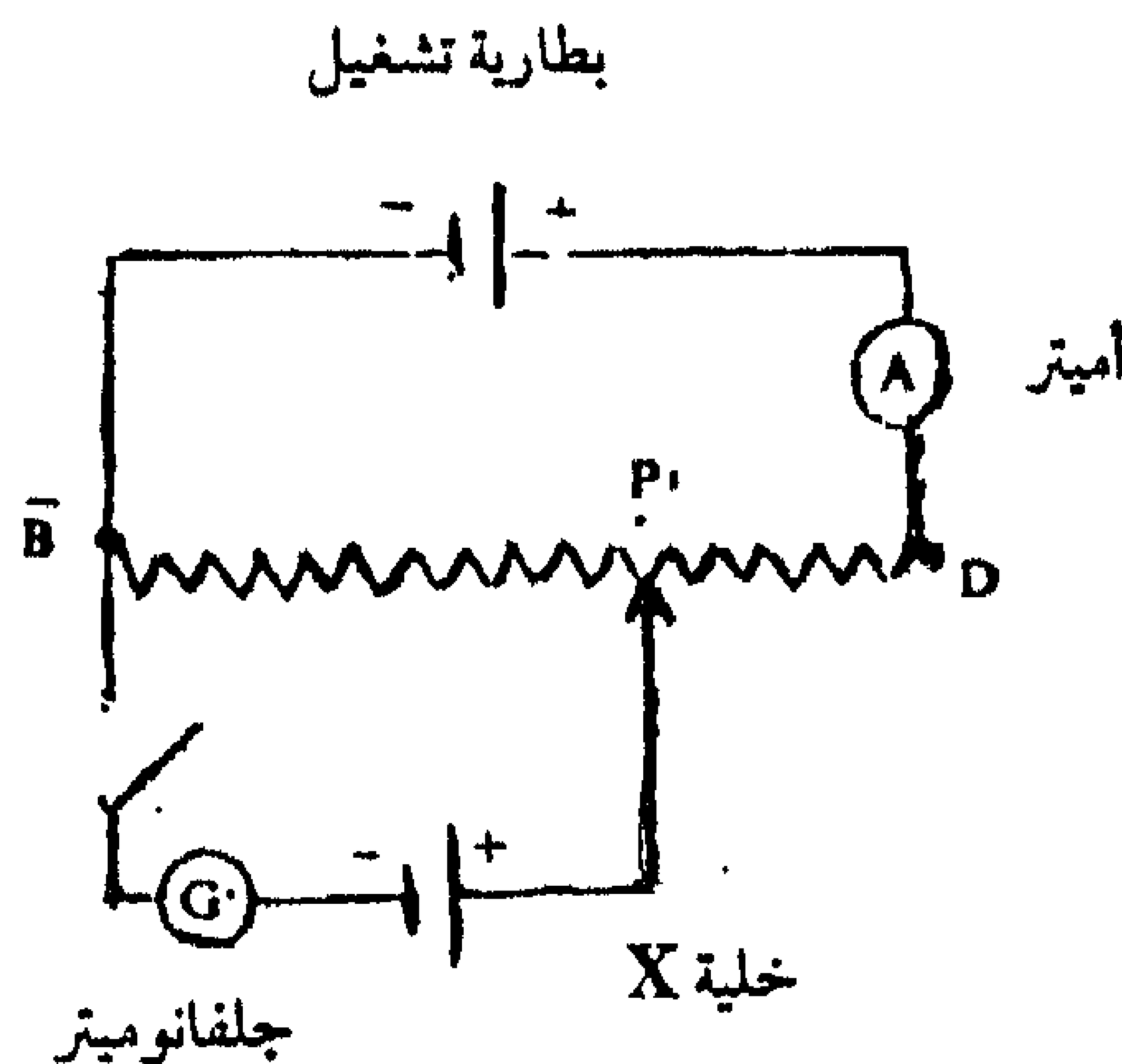
فإن القوة الدافعة الكهربائية ستكون :

$$E = ø_R - ø_L = ø\,(Cu') - ø\,(Cu)$$

وبما أن $ø\,(Cu') > ø\,(Cu)$ لذا فإن E لمخطط الخلية هذا ستكون سالبة . والتفاعل عن القطب الايسر هو $Cu = Cu^{2+} + 2\,e^-$ وعند القطب الأيمن $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ وسيكون التفاعل الكلي: $Zn^{2+}\ Cu = Cu^{2+} + Zn$

قياس القوة الدافعة الكهربائية :

إن الطريقة الأكثر شيوعًا في قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية هي تلك التي تستخدم جهاز مقياس الجهد **Potentiometer** حيث تتضمن موازنة القوة الدافعة الكهربائية E للخلية من قبل فرق جهد معاكس بشكل نجعل التيار المار خلال الخلية مساويًا إلى صفر. وهكذا فقياسنا لفرق الجهد المعاكس سيعطينا القوة الدافعة الكهربائية للخلية. ويوضح الشكل التالي الرسم التخطيطي لدائرة الجهد الكهربائي :



حيث يتضمن وجود بطارية تشغيل **Working Battery** حديثة ذات قوة دافعة كهربائية أكبر من تلك للخلية المراد قياسها (نرمز لهذه الخلية بـ X) وسلك مقاومة منتظم (سلك انزلاق) يمتد بين النقطتين B و D وإن المقاومة الكلية لهذه السلك يرمز لها بـ R .

والآن عند غلق المفتاح K نقوم بضبط الاتصال المتحرك P إلى أن لا يظهر أي انحراف **Deflection** في الجلفانوميتر (G) وهذه تسمى بنقطة الخمود أو التعادل. ويعني هذا أن التيار

المار خلال الخلية X يساوي صفرًا وأن طرق التوصيل الموجب للخلية X يكون له نفس جهد الاتصال المتحرك P (المضبط عند انحراف في الجلفانوميتر مساو إلى صفر) أما طرف التوصيل السالب للخلية X فيكون مساويًا إلى الجهد عند النقطة B وعندئذ فإنه عند نقطة الخمود تتعادل القوة الدافعة الكهربائية للخلية X مع فرق الجهد Δø بين النقطتين B و P. أي أن :

$$E_X = |\Delta ø| IR_X$$

حيث I هي التيار المار في الدائرة الكهربائية العليا وإن R_x هي مقاومة السلك بين النقطتين B و P. وهي تعطي كالآتي :

$$\frac{R_X}{R} = \frac{BP}{BD}$$

(في حالة سلك مقاومة منتظم تتناسب المقاومتين R_x و R مباشرة مع الأطوال BP و BD على التوالي) وهكذا فإن قياس التيار I (من جهاز الأميتر A الموجود في الدائرة الكهربائية العليا) والمقاومة R_x سيعطينا مقدار E_x .

وعمليًا تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية X وذلك بإعادة الخطوات السابقة (أي تضبيط الاتصال المتحرك P بحيث يكون انحراف الجلفانوميتر مساويًا إلى صفر) مرة مع خلية قياسية (نرمز لها بـ S) معلومة القوة الدافعة الكهربية (ولتكن E_x) ومرة ثانية مع الخلية X فعند نقطة الخمود سنحتاج إلى المقاومتين R_s و R لموازنة القوة الدافعة الكهربائية E_s للخلية القياسية S والقوة الدافعة الكهربائية E_x للخلية X على التوالي. وعندئذ سيكون :

$$E_x = IR_x \qquad , \qquad E_s = IR_s$$

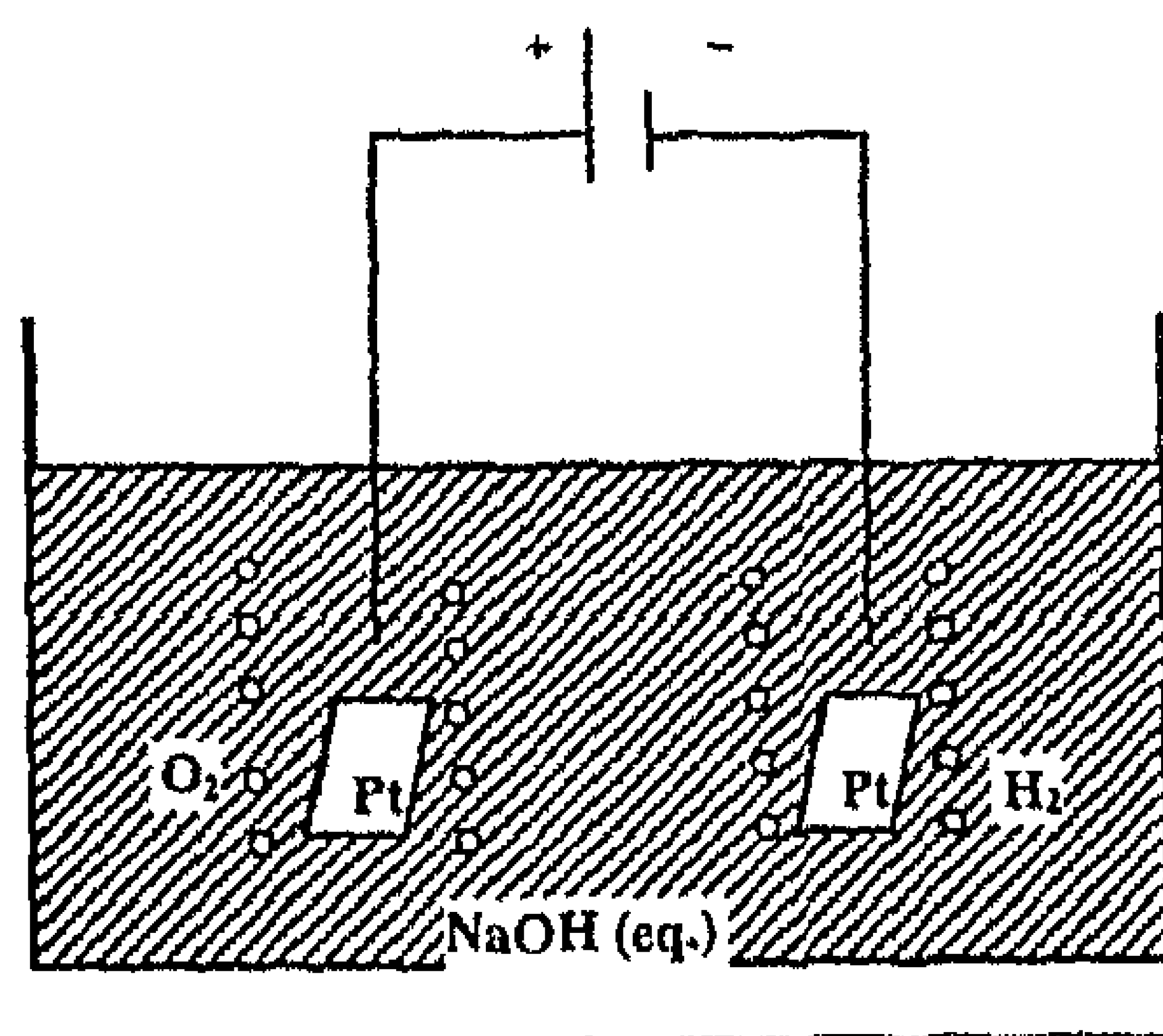
أو أن :

$$\frac{E_x}{E_s} = \frac{R_x}{R_s} = \frac{BP}{BP'}$$

ومنها يمكن معرفة E_x. وهناك أجهزة تجارية تستعمل فيها مقاييس مدرجة تمكننا من قراءة قيم E_x بصورة مباشرة .

(4) الخلايا الالكتروليتية :

من الأمثلة على هذا النوع من الخلايا هو الخلية الموضحة في الشكل التالي :



الذي يتضمن وجود قطبين من البلاتين مغمورين في المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم وهذين القطبين متصلين بطرفي توصيل يواصلهما إلى مصدر قوة دافعة كهربائية فالالكترونات القادمة من مصدر القوة الدافعة الكهربائية ستنتقل إلى قطب البلاتين السالب وعنده سيتحرر غاز الهيدروجين وفقًا للتفاعل التالي :



$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$$

في حين يتحرر غاز الأوكسجين عند القطب الموجب كما هو موضح بالتفاعل التالي :



$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 \mid 4e^-$$

وبذا فإن تفاعل التحلل الكهربائي الكلي للخلية يكتب (بعد توحيد معادلتي تفاعلات القطبين أعلاه) كما يلي :

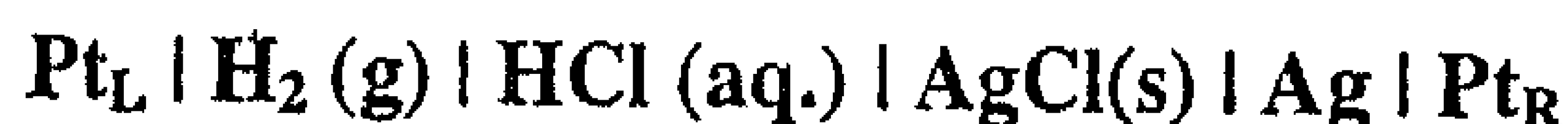


$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

وكما هو واضح من الشكل فإن الكاثود هنا هو القطب السالب (في حين كان الكاثود في الخلايا الجلفانية قطبًا موجبًا) .

(5) معادلة نيرنست : Nernst Equation :

إن معادلة نيرنست تربط القوة الدافعة الكهربائية للخلية بفاعليات المواد المشاركة في تفاعل الخلية. ولنأخذ الخلية الجلفانية المتعاكسة (Reversible Galvanic Cell) (مع ذكر طرفي التوصيل) :



$$Pt_L \mid H_2\,(g) \mid HCl\,(aq.) \mid AgCl(s) \mid Ag \mid Pt_R$$

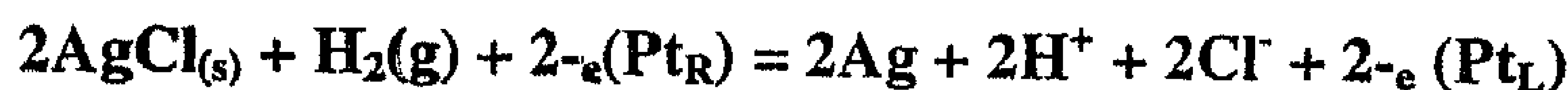
(حيث تشير الرموز السفلية L و R إلى اليسار Left واليمين Right على التوالي) أما تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية (ذو الدائرة الكهربائية المفتوحة) فتكتسب كما يلي :



$$H_2\,(g) = 2H^+ + 2e^-\,(Pt_L)$$



$$[\,AgCl + e(Pt_R) = Ag + Cl^-\,] \times 2$$



$$2AgCl_{(s)} + H_2(g) + 2\text{-}_e(Pt_R) = 2Ag + 2H^+ + 2Cl^- + 2\text{-}_e\,(Pt_L)$$

في الدائرة الكهربائية المفتوحة ، حيث طرفي التوصيل غير مربوطين لا يحدث جريان للالكترونات من Pt_L إلى Pt_R ولهذا فقد تضمن تفاعل الخلية أعلاه على الالكترونات ونسمى هذا النوع من التفاعل بالتفاعل الكهروكيميائي للخلية من أجل تمييزه عن التفاعل الكيميائي للخلية :



$$2AgCl_{(s)} + H_2\,(g) = 2Ag + 2H^+ + 2Cl^-$$

والآن شرط الاتزان لتفاعل الخلية هو :

$$2\bar{\mu}(AgCl)+\bar{\mu}\,(H_2)+2(e^-\,in\,Pt_R) = 2\bar{\mu}\,(Ag)+2\bar{\mu}\,(H^+)+2\bar{\mu}\,(Cl^-)+2\bar{\mu}\,(e^-\,in\,Pt_L)$$

أو تكتب كالآتي :

$$0= -2\bar{\mu}\,(e^-\,in\,Pt_R)+2\bar{\mu}\,(e^-\,in\,Pt_L)-2\bar{\mu}(AgCl)-\bar{\mu}\,(H_2)+2\bar{\mu}\,(H^+)+2\bar{\mu}\,(Cl^-) \quad ...(44)$$

وبشكل مختصر تصبح هذه المعادلة كما يلي :

$$0 = \sum_e \nu\,(\bar{e})\,\bar{}\,(\bar{e}) + \sum_i \nu_i\,\bar{\mu}_i \qquad ......(45)$$

حيث أن ν (نيو nu) تمثل معامل الاتحاد العنصري **Stoichiometric Coefficient** . وتكون أعداد سالبة للمواد المتفاعلة وموجبة للمواد الناتجة .

والمعادلة (45) تتضمن حدين . الأول يشتمل على مجموع حدود الالكترونات الموجودة في معادلة (44). أما الحد الثاني فيشير إلى مجموع الحدود الأخرى في معادلة (45) . ولنأخذ الحد الأول في معادلة (45):

$$\sum_{e} \nu\ (\bar{e})\ \bar{\mu}\ (\bar{e}) = -\, n\bar{\mu}\ (\bar{e} \text{ in } Pt_R) + n\ \bar{\mu}\ (\bar{e} \text{ in } Pt_L) \qquad \text{...... (46)}$$

حيث **n** تمثل عدد الشحنة لتفاعل الخلية (وهي عدد الالكترونات المتنقلة للتفاعل الكهروكيميائي . كما هو مكتوب للخلية وهنا يساوي اثنين) وعند الاستعانة بمعادلة **(1-)** يمكن التعبير عن الجهود الكهروكيميائية $\bar{\mu}$ للالكترونات (بعد التعويض عن **i** بـ **e** وعن z_i بـ **1-**) كما يلي :

$$\mu\ (e \text{ in } Pt_R) = \mu\ (e \text{ in } Pt_R) - F\text{ø}_R$$

$$\mu\ (e \text{ in } Pt_L) = \mu\ (e \text{ in } Pt_L) - F\text{ø}_L$$

حيث ø_L , ø_R تمثلان الجهدين الكهربائيين على طرفي التوصيل الأيمن والأيسر على التوالي والآن نعوض هذه الجهود الكهروكيميائية في معادلة (46) :

$$\sum_{e} \nu\ (\bar{e})\ \bar{\mu}\ (\bar{e}) = -\, n\bar{\mu}\,(\bar{e} \text{ in } Pt_R) + n\,F\text{ø}_R + n\mu(\bar{e} \text{ in } Pt_L) - nF\text{ø}_L \qquad \text{......(47)}$$

وبما أن طرفي التوصيل لها نفس التركيز الكيميائي لذا فإن :

$$\mu\ (\bar{e}\ \text{ in } Pt_R) = \mu\ (\bar{e}\ \text{ in } Pt_L) \qquad \text{...... (48)}$$

وبذا فسوف نختزل معادلة (47) إلى الصيغة التالية :

$$\sum_{e} \nu\ (\bar{e})\ \bar{\mu}\ (\bar{e}) = nF\ (\text{ø}_R - \text{ø}_L) = nFE \qquad \text{......(49)}$$

[حيث **E** هي القوة الدافعة الكهربائية للخلية وهي تمثل فرق الجهد المقاس بين طرفي التوصيل (أي أن $E = \text{ø}_R - \text{ø}_L$)] .

والآن نعوض معادلة (49) في معادلة (45) لنحصل على :

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = -nFE \qquad \ldots\ldots (50)$$

وبما أن الخلية هي عكوسية وإن جميع الأيونات في تفاعل الخلية تحدث في نفس الطور لذا فإن الجهود الكهروكيميائية $\bar{\mu}_i$ في المعادلة (50) يمكن استبدالها بجهود كيميائية μ_i أي أن :

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i$$

ولإثبات ذلك نتبع ما يلي (بالاعتماد على معادلة (1)) :

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i (\mu_i + z_i F\phi)$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i + F\phi \sum_i \nu_i z_i \qquad \ldots\ldots (51)$$

لنرى ماذا تساوي $\sum_i \nu_i z_i$ بالنسبة للتفاعل الكيميائي لخليتنا :



$$2AgCl(s) + H_2(g) = 2Ag + 2H^+ + 2Cl^-$$

$$\sum_i \nu_i z_i = -2(0) - 1(0) + 2(0) + 2(+1) + 2(-1) = 0$$

وهكذا فإن معادلة (51) تصبح : $\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i$ وهو المطلوب .

ونرجع إلى معادلة (50) لنكتبها بالصيغة التالية :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = -nFE \qquad \ldots\ldots (52)$$

هذه المعادلة تربط القوة الدافعة الكهربائية E بالجهود الكيميائية للمواد المشاركة في تفاعل الخلية الكيميائي. أي لخليتنا نكتب :

$$-2\mu(AgCl) - \mu(H_2) + 2\mu(Ag) + 2\mu(H^+) + 2\mu(C\mu^-) = -2FE$$

وتدعي الكمية $\sum_i \nu_i \mu_i$ بالتغير في الطاقة الحرة لجبس Gibbs Free Energy Change ويرمز لها بـ ΔG وهكذا يمكن كتابة معادلة (52) بالصيغة التالية :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G = -nFE$$

لقد أوضحنا سابقًا بأن طرفي التوصيل في الخلية يجب أن يكونا من نفس المعدن. والسؤال الذي يمكن أن يبادر للذهن هنا هو هل تعتمد القوة الدافعة الكهربائية للخلية على نوع معدن طرفي التوصيل. فمثلاً إذا استخدمنا البلاديوم كطرفي توصيل بدلاً من البلاتين فماذا يحدث للقوة الدافعة الكهربائية E ؟ والجواب هو أن E تعتمد فقط على الجهود الكيميائية للمواد المشاركة في التفاعل الكيميائي للخلية (كما توضحه معادلة (52) وبذا فإن E لا تعتمد على توع المادة التي يصنع منها أطراف التوصيل Terminals . والآن نرجع للمعادلة (52): نعوض عن الجهود الكيميائية μ_i بدلالة الفعاليات a_i حيث أن $\mu_i = \mu^o_i + RT/na_i$ لتصبح معادلة (52) بالشكل التالي :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^o \quad RT \sum_i \nu_i \ln a_i \qquad ......(53)$$

إن الحد الثاني في طرف يمين هذه المعادلة يمكن كتابته كما يلي :

$$\sum_{i=1}^{m} \nu_i \ln a_i = \nu_1 \ln a_1 + \nu_2 \ln a_2 + ... + \nu_m \ln a_m = \ln (a_1)^{\nu 1}(a_2)^{\nu 2} ... (a_m)^{\nu m}$$

$$= \ln \left[\prod^{m} (a_i)^{\nu_i} \right]$$

] حيث m عدد المواد المشاركة في تفاعل الخلية وهكذا نكتب معادلة (53) بالصيغة التالية :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \qquad ......(54)$$

إن الكمية $\sum_i \nu^o \mu_i$ تعرف بالتغير بالطاقة الحرة القياسية لجبس ويرمز لها ΔG – وعندئذ سيكون :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G^o + RT \ln [\prod_i (a_i)^{\nu i}] \quad ......(55)$$

وعندئذ تعويض معادلة (55) في معادلة (52) سيكون لدينا :

$$E = -\frac{\Delta G^o}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu i}] \quad ......(56)$$

وبما أن :

$$\Delta G^o = -nFE^o \quad ......(57)$$

(حيث E^o هي القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية) لذا يمكن إعادة كتابة معادلة (56) كالآتي :

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu i}) \quad ...... \quad (58)$$

وهذه المعادلة تعرف بمعادلة نيرنست .

وإذا افترضنا أن المواد الكيميائية في الخلية موجودة بحالاتها القياسية فإن الفعاليات a_i ستكون مساوية إلى واحد وأن الحد اللوغاريتمي في معادلة (58) سيختفي وتكون عندئذ $E = E^o$. إن هذا الافتراض ليس ممكن التحقيق منه بهذه البساطة حيث من الصعب تحضير خلية تكون فيها جميع المواد بحالاتها القياسية .

وعلى العموم فإن تعيين E^o بهذه الطريقة إذن ليس عمليًا لأننا قلنا أنه من غير المؤكد ضمان كينونة $\gamma_i m_i$ (حيث γ_i معامل الفعالية و m_i المولالية) أن تساوي $1\ mol\ kg^{-1}$ لكل مادة كيميائية في الخلية .

ويمكن إيجاد E^o من قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلية وذلك باستخدام طريقة الاستكمال البياني **Extrapolation Procedure** ولنأخذ التفاعل الكيميائي لخليتنا في هذا الجزء :



$Pt_L \mid H_2 (g) \mid HCl(m) \mid AgCl(s) \mid Ag(s) \mid Pt_R$



$2AgCl(s) + H_2 (g) = 2Ag(s) + 2H^+ (m) + 2Cl^- (mi)$

وله نكتب معادلة نيرست

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln [a(H^+)]^2[a(Cl^-)]^2[a(Ag)]^2[a(AgCl)]^{-2}[a(H_2)]^{-1}] \quad ..... (59)$$

حيث كما ذكرنا سابقًا أن ν_i تمثل أعداد سالبة للمواد المتفاعلة وموجبة للمواد الناتجة.

وعند ضغط 1 atm. فإن فعاليات المواد الصلبة النقية AgCl , Ag تساوي واحد أما فعالية غاز الهيدروجين فهي :

$$\Delta (H_2) = \frac{f(H_2)}{P^o}$$

حيث P^o تعرف بالضغط القياسي وتساوي 1 atm. أما f فتمثل الضغط المكافئ (وتسمى أيضًا بمقياس انفلات الغاز المحصور Fugacity) وعند ضغوط قريبة من 1 atm (الغازات المثالية) يمكننا استبدال $f\ (H_2)$ بـ $P\ (H_2)$ أما فعالية الأيونات a_i فيمكن التعبير عنها بدلالة المولالية mi ومعامل الفعالية γi وكما يلي :

$$a_i = \gamma_i m_i / m^o \quad ......(60)$$

(حيث أن $m^o \equiv 1 \text{ mol kg}^{-1}$)

وباستخدام هذه المعادلة نكتب ما يلي :

$$\Delta (H^+)\, a (Cl^-) = \frac{\nu(H^+)m(H^+)\,\nu(Cl^-)m(Cl^-)}{(m^o)^2}$$

$$= \frac{\nu+\nu-(m)^2}{(m^o)^2} = \nu^2 \pm \left(\frac{m}{m^o}\right)^2$$

والآن نكتب معادلة (59) بالصيغة التالية :

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \left(\nu^2 \pm \left(\frac{m}{m^o}\right)^2\right)^2 \left(\frac{P(H_2)}{P^o}\right)^1$$

وبعد ترتيبها يصبح :

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m}{m^o}\right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P(H_2)}{P^o}\right) = E^o - \frac{2RT}{F} \ln \gamma \pm \quad ..... (61)$$

وحسب نظرية ديباي – هيكل فإنه لالكتروليت من نوع MX (أي واحد X لواحد M مثل HCl) في محلول مخفف جدًا يكون :

$$\text{Log}\,\gamma \pm = -0.509 \left(\frac{m}{m^o}\right)^{½}$$

وعند تعويضها في معادلة (61) ينتج لنا :

$$E + \frac{2RT}{F}\ln\left(\frac{m}{m^o}\right) - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{P(H_2)}{P^o}\right) = E^o$$

$$= \left(\frac{2.34\ RT}{F}\right)\left(\frac{m}{m^o}\right)^{½} \qquad \ldots\ldots \ (62)$$

ونجد إن الكميات في الجهة اليسرى من هذه المعادلة هي معلومة وإذا رسمناها مقابل $\left(\frac{m}{m^o}\right)^{½}$ فسنحصل على خط مستقيم . وإن توصيل هذا الخط المستقيم للحد $m = 0$ حيث نقطة التقاطع تمثل E^o .

وإن القوة الدافعة الكهربائية المعطاة بمعادلة نيرنست (58) هي لخلية لا تتضمن جهد التقاء السائل liquid Junction Potential (الذي يرمز له بـ E_J) وإذا أخذنا خلية دانيال. فإن هذا الجهد. E_J. يعطي كالآتي :

$$E_J = ø\,(aq.\ CuSO_4) - ø(aq.\ ZnSO_4)$$

وإن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية يجب أن تتضمن جهد التقاء السائل E_J إضافة إلى القوة الدافعة الكهربائية المعطاة بمعادلة نيرنست (58) أي أن :

$$E = E_J + E^o - \frac{RT}{nF}\ln[\,\Pi\,(a_i)^{vi}\,] \qquad \ldots\ldots\ (63)$$

إن جهود التقاء السائل بصورة عامة هي صغيرة ولكن لا يمكن إهمالها عندما يتطلب حسابات دقيقة . وعند ربط المحلولين بواسطة جسر ملحي Saltbridge فإن جهد التقاء

السائل سيتضاءل. والجسر الملحي هو عبارة عن محلول مشبع لكلوريد البوتاسيوم أو نترات البوتاسيوم مضاف إلها مادة صمغية مثل آجار ويدلل عليه في مخطط الخلية عادة بوضع خطين عموديين (أحيانًا تكتب بشكل || أو ¦¦ .

(6) جهد القطب القياسي: Standard Electrode Potential

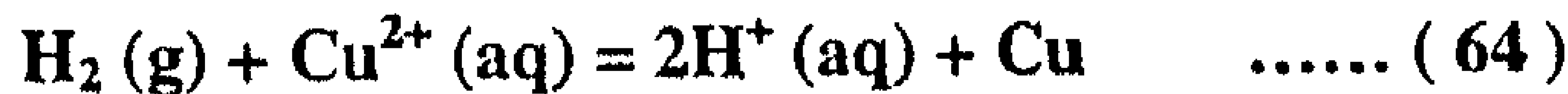
إن التعبير قطب نعني به نصف خلية **Half-Cell** وجهد القطب إذن هو جهد نصف خلية. هذا الجهد ليس بالإمكان قياسه بصورة مطلقة ولكن يمكن قياسه نسبة إلى جهد قطب مرجعي مربوط معه لتكوين خلية. كما إن كل قطب عكسي يمكن استخدامه كقطب مرجعي. والقطب المرجعي المختار عند العمل في المحاليل المائية هو قطب الهيدروجين . $Pt \mid H_2 (g) \mid H^+ (aq)$، حيث اختيرت قيمة الجهد القياسي لهذا القطب وحيث فيه تكون فعالية الأيونات مساوية إلى واحد وضغط الغاز مساو إلى واحد وعلى أساس أنها تساوي صفر .

أما الجهد القياسي لتفاعل قطب وهو جهد القطب القياسي عند درجة حرارة **T** وضغط **P** فقد حدد على أنه يساوي الجهد القياسي E^o للخلية (عند **P , T**) التي تتكون من قطب الهيدروجين في جهة يسار تمثيل الخلية التخطيطي ومن القطب المعنى على جهة اليمين وتكون فعالية أي من المواد المشاركة في هذه الخلية تساوي واحد. ولنأخذ الخلية التالية :



$$Cu' \mid Pt \mid H_2 (g) \mid H^+ (aq) \,\vdots\, Cu^{2+} \mid Cu$$

لهذه الخلية نكتب التفاعل الكيميائي التالي :



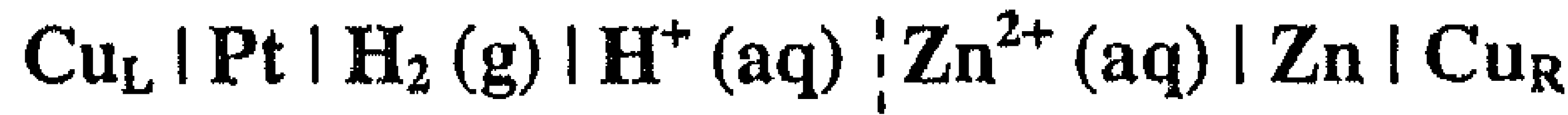
$$H_2 (g) + Cu^{2+} (aq) = 2H^+ (aq) + Cu \qquad ...... (64)$$

وعمليًا وجد أن E^o لهذه الخلية مساوية إلى **+ 0.34 V** عند درجة حرارة **25°C** وضغط **1 atm**. وعندئذ يكون :

$$E^o_{cell} = 0.34\ V = E^o_{Cu2+ / Cu} - E^o_{H+ .H_2}$$

وبما أن $E^o_{H+\ \ H_2} = 0$ لذا يكون جهد القطب القياسي $E^o_{Cu2+ /Cu}$ مساويًا إلى

+0.34 V . ولنأخذ الخلية التالية :



$$Cu_L \mid Pt \mid H_2\,(g) \mid H^+\,(aq) ¦ Zn^{2+}\,(aq) \mid Zn \mid Cu_R$$

والتفاعل الكيميائي لهذه الخلية هو :



$$H_2\,(g) + Zn^{2+}\,(aq) \rightleftharpoons 2H^+\,(aq) + Zn$$

أما E^o_{cell} فوجدت من التجربة بأنها تساوي 0.6 V – وهذا يؤدي إلى :

$$E^o_{cell} = -0.76\ V = E^o_{Zn\ 2+/Zn} - E^o_{H+H_2}$$

ومنها نحصل على :

$$E^o_{Zn2+/Zn} = -0.76\ \ V$$

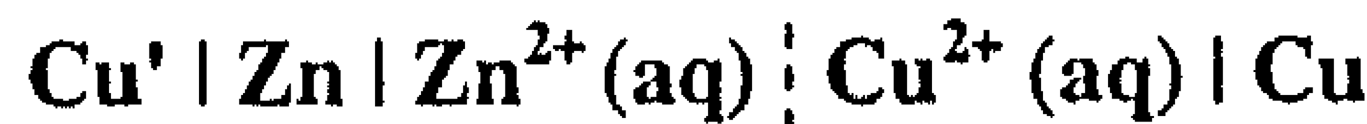
وهكذا عند استخدام قطب مرجعي يمكننا إيجاد جهد القطب القياسي للأقطاب وطالما أننا حددنا القطب الذي نريد قياس جهد القطب القياسي له بالقطب الذي يقع في الجهة اليمنى من مخطط الخلية ويقع القطب المرجعي في الجهة اليسرى. لذا فإن التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند ذلك القطب هو تفاعل اختزال وبالتالي فجهد القطب القياسي هو جهد الاختزال القياسي. والآن إذا طرحنا معادلة (64) من معادلة (65) ينتج لنا :



$$Cu^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cu$$

$$E^o_{Cu2+} - E^o_{Zn/Zn2+} = 0.34 - (-0.67) = 1.1V$$

هذه المعادلة الأخيرة هي نفسها معادلة التفاعل الكيميائي لخلية دانيال :



$$Cu' \mid Zn \mid Zn^{2+}\,(aq) ¦ Cu^{2+}\,(aq) \mid Cu$$

وإذن ستكون E^o_{cell} لها :

$$E^o_{cell} = 1.1V = E^o_{Cu\ 2+\ Cu} - E^o_{Zn\ 2+\ Zn}$$

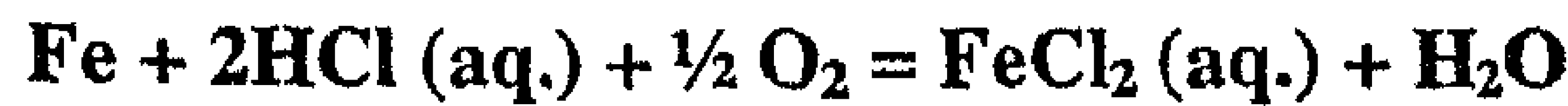
أو بصورة عامة نكتب :

$$E^o_{cell} = E^o_R - E^o_L \qquad \ldots\ldots (66)$$

حيث E^o_R و E^o_L تمثلان جهدي الاختزال القياسي لنصفي الخلية الأيمن والأيسر على التوالي . والمعادلة (66) يمكن استخدامها (عند أية درجة حرارية ثابتة لإيجاد E^o_{cell} لأية من قيم جهد القطب القياسي عند تلك درجة الحرارة .

مثـال (1) : ٠

لدينا خلية تفاعلها كما يلي :



$$Fe + 2HCl\,(aq.) + \tfrac{1}{2}\,O_2 = FeCl_2\,(aq.) + H_2O$$

عند درجة حرارة 25^oC وضغط 1 atm .

(1) أي اتجاه لهذا التفاعل سيكون تلقائي عندما تكون $A\,(Fe^{2+}) = 1, a(H^+) = 1$

(2) ثم ما هي فعالية Fe^{2+} التي عندها يتوقف الحديد من الذوبان في المحيط الحامضي حيث $a\,(H^+) = 1$.

الحـل :-

إن التفاعل الكهروكيميائي للخلية يمكن كتابته كالآتي :



$$Fe + 2H^+ + 2e^- + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\text{-}_e + H_2O$$

أو :



$$\tfrac{1}{2}\,Fe + H^+ + e^- + \tfrac{1}{4}\,O_2 \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,Fe^{2+} + e + \tfrac{1}{2}\,H_2O$$

وهذه المعادلة ناتجة من جمع تفاعلي القطبين (الأيمن والأيسر) الكهروكيميائيين التاليتين :



$$H^+ + e^- + \tfrac{1}{4}O_2 \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,H_2O$$ (تفاعل اختزال عند القطب الأيمن)



$$\tfrac{1}{2}\,Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + e^-$$ (تفاعل أكسدة عند القطب الأيسر)

وبالاستعانة بالجدول الخاص بالجهد القياسي لبعض الأقطاب :

جهد القطب القياسي (اختزال) للقطب الأيمن يساوي 1.229 V .

جهد القطب القياسي (أكسدة) للقطب الأيسر يساوي 0.44 V .

وبما أن :

$$E^o_{cell} = E^o_R - E^o_E \qquad \therefore\ E^o = 1.229 - (- 0.440) = 1.669\ V$$

وبما أن $E^o_{cell} > 0$ فإن الاتجاه التلقائي للتفاعل سيكون من اليسار إلى اليمين :

هذه النتيجة تنطبق عندما تكون $a\ (H^+) = 1, a\ (Fe^{2+})$ ولكن كلما تقدم التفاعل بالاستمرار فإنه سنصل إلى حالة تتغير عندها فعاليات الأيونات لدرجة تجعل الاتجاه التلقائي نحو اليمين غير موجود (وإن $E_{cell} = 0$) وسيتوقف التفاعل . ولحل الجزء الثاني من السؤال نستخدم معادلة نيرست :

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{vi}]$$

$$= 1.669 - \frac{3.303(8.31 J mol^{-1} K^{-1})(298 K^{-1})}{2(96493\ C\ mol^{-1})}$$

$$[a (Fe^{2+})] [a (H_2O)] [a (Fe)]^{-1} [a (H^+)]^{-2} [a (O_2)]^{-1/2} \}$$

$$= 1.669 - \frac{0.0592}{2} \log a (Fe^{2+})$$

والآن بما أن $E = 0$ حيث المطلوب هو أن نجد (Fe^{2+}) عندما يتوقف ذوبان الحديد (أي يتوقف التفاعل) وهكذا سنحصل على :

$$0 = 1.669 - \frac{0.0592}{2} \log a (Fe^{2+})$$

ومنها ينتج :

$$a = a\ Fe^{2+=} = 2.5 \times 10^{56}$$

هذه النتيجة العالية تبين وكان الحديد سيستمر بالذوبان في حامض الهيدروكلوريك القوي .

مثـــال (2) :

إذا كان معامـل الفعاليـة γ_i لكلوريـد الكـادميوم في محلولـه المـائي (مولاليـة المحلـول $0.1\ mol\ kg^{-1}$) عند درجة حـرارة $25°C$ وضـغط $1\ atm$ يـساوي 0.228. أوجـد كـل مـن E_{cell} , E^o_{cell} للخلية التالية :



$$Cu_L \mid Cd_{(s)} \mid CdCl_2\ (aq.0.1\ mol / kg) \mid AgCl_{(s)} \mid Ag \mid Cu_R$$

الحـــل :

كما ذكرنا سابقًا. بأن المتفق عليه هو أن القطب الأيسر يتضمن أكسدة وطبيعي سيكون عند القطب الأيمن تفاعل اختزال. وكما يلي :



تفاعل أكسدة $$Cd = Cd^{2+} + 2_{e^-}$$



تفاعل اختزال $$(AgCl + e = Ag + Cl^-) \times 2$$



التفاعل الكيميائي للخلية $$Cd + 2AgCl = 2Ag + Cd^{2+} + 2Cl^-$$

والآن نستعين بالجدول لمعرفة جهد القطب الأيسر القياسي E^o_L وهو $0.403\ V$ – وجهد القطب الأيمن القياسي E^o_R وهو $0.222\ V$ + (ملاحظة هذين الجهدين هما جهدي اختـزال قياسيين) .

$$E^o_{cell} = E^o_R - E^o_L = 0.222 - (-0.403) = 0.625\ V$$

والآن معادلة نيرنست (58) :

$$E^o_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.0592}{2} \log \{[a(Ag)]^2 [a(Cd^{2+})] [a(Cl^-)]^2 [a(Cd)]^{-1} [a(AgCl)]^{-2}\}$$

وهذه تختزل إلى :

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.0592}{2} \log \{[a(Cd^{2+})] [a(Cl^-)]^2\}$$

لأن فعاليات المواد الصلبة النقية Cd , AgCl , Ag تساوي واحد عند ضغط (1 atm
أما الحدود الموجودة بين القوسين فتعطي كالآتي :

لاكتروليت من نوع $M_{v+} X_{v-}$ نكتب :

$$(a_+)^{v+} (a_-)^{v-} = (v_+)^{v+} (v_-)^{v-} (\gamma_i \, m_i / m^o)^{v+ + v-}$$

وهكذا بالنسبة إلى $CdCl_2$ يكون :

$$[a(Cd^{2+})] [a(a (Cl^-)]^{-2} = 1^1 . 2^2 . [(0.228)(0.1 / (1.0)]^3$$
$$= 4.75 \times 10^{-5}$$

وعندئذ نكتب :

$$E_{Cell} = 0.625 - \frac{0.0592}{2} \log (4.75 \times 10^{-5}) = 0.753 \quad V$$

أما إذا تبادلت الأقطاب مواقعها. أي يكون عندنا خلية ذات التمثيل التخطيطي التالي :

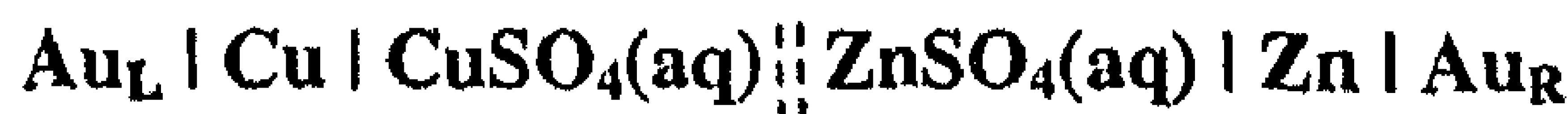


Cu_L | Ag | $Cl_{(s)}$ | $CdCl_2$ (0.1 mol / kg) | Cd | Cu_R

فإن E_{Cell} , E^o_{Cell} لهذه الخلية يساويان 0.625 V – و 0.753 V – على التوالي .

(7) تصنيف الخلايا الجلفانية: Classification of Galvaric Cells :

إن الخلايا الجلفانية تتكون من ربط نظامين وكل نظام يسمى نصف خلية. فإذا كانت التفاعلات الكهروكيميائية في نصفي الخلية مختلفة فإن تفاعل الخلية الإجمالي وهو تفاعل كيميائي وتسمى الخلية عندئذ بالخلية الكيميائية Cell Chemical ومثال على هذا النوع من الخلايا هو :



Au_L | Cu | $CuSO_4$(aq) ¦¦ $ZnSO_4$(aq) | Zn | Au_R

أما إذا كانت التفاعلات الكهروكيميائية في نصفي الخلية متشابهة ولكن تركيز المذاب يختلف في كل نصف خلية. فإن الخلية المتكونة من هذا النوع من أنصاف الخلايا سيكون له قوة دافعة كهربائية لا تساوي صفرًا وإن التفاعل الكلي لها هو تفاعل فيزيائي يعادل انتقال المذاب

من تركيز إلى آخر، هذا النوع من الخلايا يعرف بخلايا التركيز Concentration Cells ومثال على هذا النوع هو خلية متكونة من قطبي كلور ويكون فيها غاز الكلور عند ضغط مختلف في كل نصف خلية .



$$Pt_L \mid Cl_2\,(P_1) \mid HCl(aq) \mid Cl_2\,(P_2) \mid Pt_R \qquad ......\ (67)$$

وتكون التفاعلات التي تحصل عند الأقطاب هي :



عند القطب الأيمن (اختزال) $Cl_2 \mid (P_2) + 2\text{-}_e = 2Cl^-$

عند القطب الأيسر (أكسدة) $2Cl^- = Cl_2\,(P_1) + 2_e\,-$



$$Cl_2\,(P_2) = Cl_2\,(P_1)$$

إن القوة الدافعة الكهربائية القياسية (E^o_{Cell}) لمثل هذا النوع من الخلايا يساوي صفرًا لأن جهدي القطبين (الأيمن والأيسر) القياسيين متشابهين أي أن $E^o_R = E^o_L$ وبالتالي فإن $E^o_{Cell} = E^o_R - E^o_L = 0$.

أما معادلة نيرست لهذه الخلية فهي :

$$E_{Cell} = -\,\frac{RT}{2F}\ \ln\ a\,(\,Cl_2\,)_L\ \ a\,(\,Cl_2\,)_R^{\,-1}$$

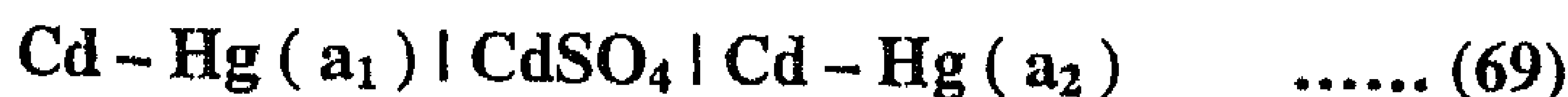
وبما أن $a\,(\,Cl_2\,) = \frac{f\,(Cl_2\,)}{P^o}$ حيث $P^o \equiv 1\ \text{atm}$

وإذا افترضنا أن ضغوط الغازات قريبة من 1 atm فإننا نستطيع استخدام $P\,(\,Cl_2\,)$ بدلاً من $f\,(\,Cl_2\,)$ وتصبح معادلة نيرنست عندئذ :

$$E_{Cell} = -\,\frac{RT}{2F}\ \ln\ (\,P_1\,)\,(\,P_2\,)^{-1}$$

وفي حالة $P_1 = P_2$ فإن E_{Cell} ستساوي صفر أما عندما تكون $P_1 < P_2$ فإن E_{Cell} ستكون موجبة .

ومثال أخر على خلايا التركيز هو الخلية المتكونة قطبين مملغين **Amalgam Electrodes** مختلفي التركيز وفي اتصال مع محلول يحتوي على أيونات المعدن الذائب في الملغم فمثلاً :



$$Cd - Hg(a_1) \mid CdSO_4 \mid Cd - Hg(a_2) \qquad ......(69)$$

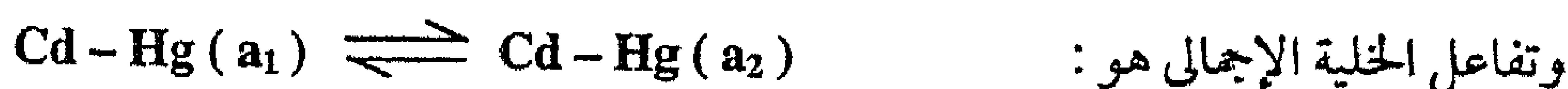
وتفاعلات الأقطاب هي :



$$Cd - (Hg(a_1)) \rightleftharpoons Cd^{2+} + Hg(a_1) + 2^-_e$$



$$Cd^{2+} + Hg(a_2) + 2_{e^-} \rightleftharpoons Cd - (Hg(a_2))$$



وتفاعل الخلية الإجمالي هو :

$$Cd - Hg(a_1) \rightleftharpoons Cd - Hg(a_2)$$

حيث لا يحدث تغير كيميائي والتفاعل يتضمن انتقال الكادميوم من ملغم ذي تركيز معين إلى الآخر المختلف التركيز .

أما معادلة نيرنست فهي :

$$E_{Cell} = - \frac{RT}{2F} \ln (a_2)(a_1)^{-1}$$

إن الخلية الحاوية على سطح يبني من التقاء سائل – سائل (أو ما يعرف بسطح التقاء السائل) تتضمن انتقال الأيونات عبر هذا السطح، هذه الخلية يقال عنها بخلية مع انتقال **Cell with Transference** . وتعتبر خلية دانيال خلية كيميائية مع انتقال ، أما الخلية التالية :



$$Pt \mid H_2(g) \mid HCl(aq) \mid AgCl_{(s)} \mid Ag \mid Pt'$$

فهي خلية كيميائية بدون انتقال **Chemical Cell With Our Transference** ونفس الحال مع خلايا التركيز. حيث تعد الخليتان الممثلتان في معادلتي (67) و (69) خليتي تركيز بدون انتقال **Concentration cells with Out Transference**. والخلية التالية :



$$Pt \mid H_2(1\ atm) \mid HCl(m_1) \mid HCl(m_2) \mid H_2(1\ atm) \mid Pt \qquad ......(70)$$

تمثل خلية تركيز مع انتقال في الخلية يكون $m_1 < m_2$ أما التفاعلات الكهروكيميائية عند الأقطاب فهي :



عند القطب الأيسر $\frac{1}{2} H_2 (g) \rightleftharpoons H^+ (1) + e$



عند القطب الأيمن $H^+ (2) + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 (g)$

حيث يشيرا (1) ، (1) إلى محلول الطرف الأيسر والطرف الأيمن على التوالي والسؤال المطروح الآن هو ماذا يحدث عند مرور فاراداي واحد خلال الخلية ويمكننا القول بأن ما يحدث هو :

1- انتقال مواد واحد من أيونات H^+ من المحلول الأكثر تركيزًا (m_2) إلى الأقل تركيزًا (m_1) كنتيجة لعمليات القطب .

2- انتقال t_- مول من أيونات Cl^- خلال سطح التقاء السائل وبالاتجاه من اليمين إلى اليسار .

3- انتقال t_+ مول من أيونات H^+ خلال سطح التقاء السائل وبالاتجاه المعاكس (أي من اليسار إلى اليمين) .

وهكذا فالمحصلة النهائية عند القطب الأيسر زيادة مقدارها ($1 - t_+$) أو t_- مول من أيونات H^+ وأيضًا t_- مول من أيونات Cl^- . وبالمقابل فهناك نقصان مقداره t_- مول لكل من H^+ و Cl^- في منطقة القطب الأيمن كما هو موضح في المعادلة التالية :



$$t_- H^+ (2) + t_- Cl^- (2) \rightleftharpoons t_- H^+ (1) + t_- Cl^- (1)$$

ونكتب القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية التركيزية التي تمتلك $E^o_{Cell} = 0$ كما يلي :

$$E_{Cell} = - \frac{RT}{F} \ln \{(a_+)_1 (a_-)_1 (a_+)_2^{-1} (a_-)_2^{-1} \}^{t_-}$$

أو بعد ترتيبها تصبح :

$$E_{Cell} = t_- \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \frac{(a_+)_2 (a_-)_2}{(a_+)_1 (a_-)_1} \qquad ...... (71)$$

وعند استخدام معدل الفعالية (.+a) , Nean Activity للأيونات الذي يعرف لـ A_x B_y كالآتي :

$$(a_\pm)^{x + y} = (a_+)^x (a_-)^y$$

وبالنسبة لـ HCl يكون معدل الفعالية : $(a_{\pm})^2 = (a_+)(a_-)$

وعندئذ تكتب المعادلة (-71) بالصيغة التالية :

$$E_{Cell} = 2t_- \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}\right] \quad \ldots\ldots (72)$$

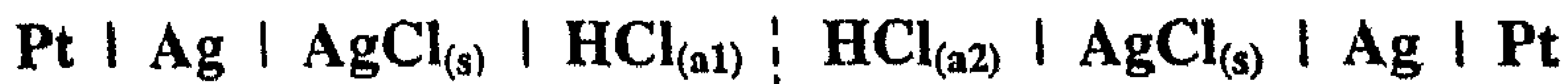
أما العلاقة بين فعالية الالكتروليت HCl ومعدل الفعالية للأيونات H^+ و Cl^- فتكتب كالآتي : $a_1 = (a_{\pm})^2_1 \quad , a_2 = (a_{\pm})^2_2$

وهكذا تصبح معادلة (72) بدلالة فعالية الالكتروليت HCl بالشكل التالي :

$$E_{Cell} = t_- \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \frac{a_2}{a_t}$$

يتضح أن E_{Cell} لهذه الخلية يعتمد على عدد انتقال الأيون السالب (وهو Cl^-) وعلى النسبة بين فعالية الأيونات. وبصورة عامة إذا كانت أقطاب خلية التركيز عكوسية نسبة إلى الأيون الموجب (في خليتنا أعلاه الأيون الموجب هو H^+) فإن عدد الانتقال الذي ينبغي أن يظهر في معادلة القوة الدافعة الكهربائية لتلك الخلية هو عدد انتقال الأيون السالب .

أما الخلية التالية :


$Pt \mid Ag \mid AgCl_{(s)} \mid HCl_{(a1)} \,\vdots\, HCl_{(a2)} \mid AgCl_{(s)} \mid Ag \mid Pt$

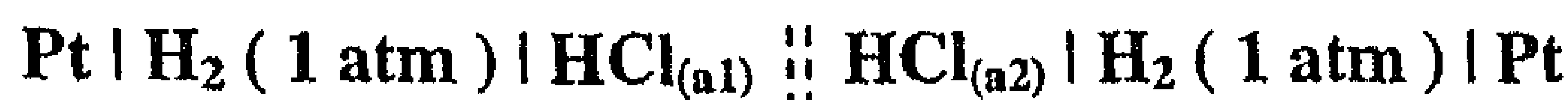
فإن الأقطاب هنا تكون عكوسة نسبة إلى الأيون السالب (Cl^-) وعليه تصبح معادلة القوة الدافعة الكهربائية كالآتي :

$$E_{Cell} = 2t_+ \left(\frac{RT}{F}\right) \ln = t_+ \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \ldots\ldots (74)$$

وهي تعتمد على انتقال الأيون الموجب (H^+)

إن المعادلة (74) أو (72) إذن هي لإيجاد القوة الدافعة الكهربائية لخلية تركيز من انتقال تتضمن جهد التقاء بين محلولي حامض الهيدروكلوريك .

وإذا استطعنا إزالة التقاء السائل (كأن نستخدم جسر ملحي وهو يخفض جهد التقاء السائل إلى مقدار صغير يمكن إهماله) فإن معادلة القوة الدافعة الكهربائية لخلية التركيز المناظرة (أي لتلك المعطاة في معادلة (70) :



$$Pt \mid H_2\,(1\ atm) \mid HCl_{(a1)} \,\vdots\vdots\, HCl_{(a2)} \mid H_2\,(1\ atm) \mid Pt$$

ستكون :

$$E_{Cell} = \frac{RT}{F}\ /n \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}\right] \qquad ......\ (75)$$

حيث أن تفاعل الخلية الإجمالي (على افتراض عدم وجود تفاعلات عند سطح التقاء السائل) هو :



$$H^+\,(a_2) \rightleftharpoons H^+\,(a_t)$$

فإذا افترضنا أن أيونات H^+ , Cl^- تمتلك نفس الفعالية عندئذ فإن a_+ تساوي معدل الفعالية الأيونية $a_{\pm}$. لأن $[\,(a_{\pm})^2 = (a_+)\,(a_-)\,]$. وبذلك نكتب معادلة (75) بالصيغة التالية :

$$E_{Cell} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}\right] \qquad ......\ (76)$$

وإن الفرق بين المعادلتين (76) ، (72) عندئذ سيعطي جهد التقاء السائل (E_J) أي أن :

$$E_J = (\,2t_- - 1\,)\ \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}\right] \qquad ......\ (77)$$

مثـال (3) :

أحسب جهد التقاء السائل عند درجة حرارة 25°C بين محلولي HCl لكل منهما معدل فعالية أيونية 0.1 , 0.01 على التوالي. علمًا أن عدد انتقال الأيون الموجب يساوي 0.828 .

الحـل :

$t_+ + t_- = 1$

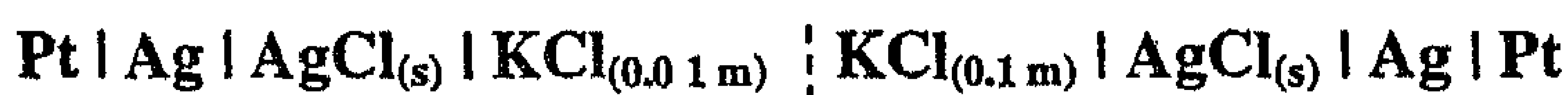
$t_- = 1 - 0.828 = 0.172$

والآن نستخدم معادلة (77):

$$E_J = (2 \times 0.172 - 1)(0.059) \log \frac{0.01}{0.1} = 0.039 \text{ V}$$

مثـــال (4) :

عندنا خلية تركيز مع انتقال :



$$Pt \mid Ag \mid AgCl_{(s)} \mid KCl_{(0.01\,m)} \,\vdots\, KCl_{(0.1\,m)} \mid AgCl_{(s)} \mid Ag \mid Pt$$

اكتب تفاعلات الخلية ثم أحسب القوة الدافعة الكهربائية عند درجة حرارة 25°C معتبرًا أن $t_- = 0.6$ وأن معدل معاملات الفعالية هي: 0.9 , 0.8 لتركيزي 0.1 m , 0.01 m من KCl على التوالي .

الحـــل :

نكتب التفاعلات أولاً :



$Ag + Cl^-(0.01\,m) \rightleftharpoons AgCl + e$ (عند القطب الأيسر)



$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-\ (0.1\,m)$ (عند القطب الأيمن)



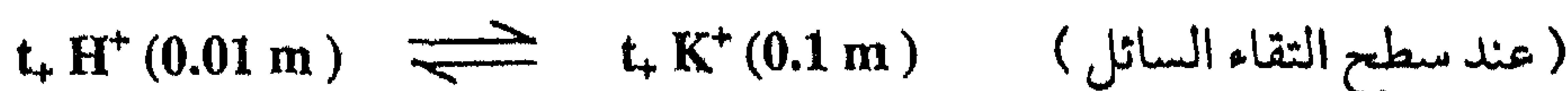
$t_- Cl^-(0.1\,m) \rightleftharpoons t_- Cl^-\ (0.01\,m)$ (سطح التقاء السائل)

أو :



$(1\text{-}t_+)\, Cl^-(0.1\,m) \rightleftharpoons (1\text{-}1_+)\, Cl^-(0.01\,m)$ (عند سطح التقاء السائل)

وأيضًا :



$t_+ H^+(0.01\,m) \rightleftharpoons t_+ K^+(0.1\,m)$ (عند سطح التقاء السائل)

التفاعل الكلي للخلية



$t_+ K^+(0.01\,m) + t_+ Cl^-(0.01\,m) \rightleftharpoons t_+ K^+(0.1\,m) + t_+ Cl^-(0.1\,m)$

$$E_{Cell} = -\ \frac{RT}{F}\ ln \left[\frac{(a_+)_2\,(a_-)_2}{(a_+)_1\,(a_-)_1}\right]^{t+}$$

وبما أن $t_+ + t_- = 1$ إذن يكون $t_- = 0.4$ وبالتالي فإن :

$$E_{Cell} = -\ (0.4)(0.0591)\ \log\left[\frac{(0.1)^2\,(\gamma_\pm)^2{}_2}{(0.01)^2\,(\gamma_\pm)^2{}_1}\right] = -\ 0.0236\ \ \log$$

$$\left[100 \times \frac{(0.8)^2}{(0.9)^2}\right] = -\ 0.045\ \ V$$

الأسئلـــــة

1- تكلم عن الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين من خلال شرح عملية وجود قطب معدني M مغمور في محلول يحتوي علي أيوناته M^{+2} . وكذا غاز في توازن مع محلول أيوناته .

2- وضح بالمعادلات والشرح الوافي عملية وجود قطب لمعدن M مغطي بطبقة من ملحه شحيح الذوبان M_2^+ , X_2^- .

3- تكلم بالتفصيل موضحاً إجابتك بالمعادلات أقطاب أكسدة – اختزال . وكذا قطب الزجاج .

4- اكتب مذكرات عن كل مما يأتي :

أ- الاتزان الغشائي .

ب- قطب الهيدروجين القياسي

ج- قطب الكالوميل

5- وضح بالمعادلات الخلايا الكهروكيميائية وخاصة الخلايا الجلفانية ثم بين كيف يمكن قياس القوة الدافعة الكهربية مع الرسم .

6- بالرسم والمعادلات تكلم بالتفصيل عن الخلايا الالكتروليتية ؟

7- اشرح بالتفصيل معادلة نيرنست ؟

8- وضح بالأمثلة كيف يمكن إيجاد جهد القطب القياسي .

9- " أن الخلية الجلفانية تتكون من ربط نظامين وكل نظام يسمي نصف خلية " اشرح هذه العبارة بالمعادلات .

الباب الثالث :

تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية

Applications of E. M. F Measurements

أولاً : تعين كميات ثرموديناميكية

ثانيًا تعيين ثوابت الاتزان

ثالثًا: معايرات قياس الجهد الكهربائي

(أ) معايرات حامض – قاعدة

(ب) معايرات أكسدة – اختزال

تطبيقات عملية للخلايا الكهروكيميائية

1- البطاريات

2- خلايا الوقود

3- الفولتية الإضافية

قياس الجهد الإضافي عمليًا

أمثلـــة محلولـــة

الأسئلـــة

الباب الثالث :

تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية

Applications of E. M. F Measurements

تستعمل الخلايا الكهروكيميائية كأساس في تحديد مجموعة واسعة من الحسابات والقياسات في الكيمياء وسنتطرق هنا إلى بعضها :

أولاً : تعيين كميات ثرموديناميكية :

تعتبر قياسات القوة الدافعة الكهربائية مصدرًا مناسبًا لمعلومات عن تغير الطاقة الحرة المولارية لجبس ΔG وتغير الانثالبي المولاري ΔH وتغير الانتروبي المولاري ΔS لتفاعل ما . كما أن قيم القياسية لهذه الكميات (ΔG^o , ΔH^o , ΔS^o) هي القيم التي دائمًا نعنيها عمليًا فالتغير في الطاقة القياسية ΔG^o يمكن إيجاده من القوة الدافعة الكهربائية القياسية المعينة عمليًا. أما العلاقة بين ΔG^o , E^o_{Cell} :

$$\Delta G^o = - nF\, E^o_{Cell} \qquad ......(78)$$

أما علاقة ΔG^o بـ ΔG (انظر معادلة 55) بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln [\, \Pi\, (a_i)^{vi}\,] \qquad ......(79)$$

وعند تعويض معادلة (78) في معادلة (79) ومن ثم ربط المعادلة الناتجة مع معادلة نيرست :

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^{vi} \right]$$

فسنحصل على :

$$\Delta G = - nFE$$

مثـال (5) :

احسب قيم ΔG^o , ΔG عند درجة حرارة 25^oC للتفاعل التالي :



$$Pb + PbO_{2(s)} + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(1)}$$

حيث لهذا التفاعل تكون $pH = 4$

الحـل :

نكتب أولاً تفاعلات الأقطاب ونستعين بالجدول لإيجاد القطب الاختزالي القياسي :

القطب الأيمن



$$PbO_{2(s)} + SO_4^{2-} (aq.) + 4H^+ + 2_e- = PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(1)}$$

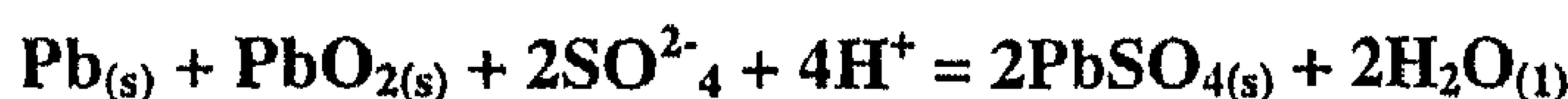
(اختزالي) $E^o_R = 1.68 \ \ V$

القطب الأيسر



$$Pb_{(s)} + SO^{2-}_4 = PbSO_4 + 2-_e$$

(اختزالي) $E^o_L = - 0.4 \ \ V$



$$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2SO^{2-}_4 + 4H^+ = 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(1)}$$

$$E^o_{Cell} = E^o_R - E^o_L = 2.08 \ \ V \qquad , \quad \Delta G = - nFE^o_{Cell}$$

$$= 2 \,(96493 \text{ C mol}^{-1})\,(2.08) = - 403 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(PbSO_4)]^2[(a(H_2O)]^2}{[a(Pb)][a(PbO_2)][a(SO_4^2 \ )]^2[a(H^+)]^4}$$

$$= E^o_{Cell} + \frac{RT}{2F} \ln \ \{ ([a(H^+)]^4 [a(SO_4^{2-})]^{-2} \}$$

والآن نحن نحتاج أن نعرف $a (SO^{2-}_4)$ وللوصول إلى هذا نستخدم ما يلي :

$$a (SO_4^{2-}) = \gamma_\pm m (SO_4^{2-}) \qquad , \ a (H^+) = \gamma_\pm m (H^+)$$

$$m (SO_4^{2-}) \approx ½ m (H^+)$$

ومنها نحصل على :

$$a(SO^{2-}_4) \approx ½\ \gamma_{\pm} m(H^+) = ½\,a(H^+)$$

وهكذا نكتب :

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} + \frac{RT}{2F}\ \ln\ \{[a(H^+)]^4[½\ a(H^+)]^2\}$$

$$= E^o_{Cell} + \frac{3RT}{F}\ \ln\ \frac{a(H^+)}{4}$$

$$= E^o_{Cell} - \frac{3RT}{F}\ \ln\ 4 + 2.303\left(\frac{3RT}{F}\right)\ \log a(H^+)$$

$$= E^o_{Cell} - \frac{3RT}{F}\ \ln 4 - 2.303\left(\frac{3RT}{F}\right) pH$$

$$= 2.08 - 3\,(0.02569)\ \ln 4 - 2.303\,(3 \times 0.02569) \times 4$$

والآن تعطي ΔG كالآتي :

$$\Delta G = -2\,F\,E_{Cell} = -246\ kJ\ mol^{-1}$$

إن قيم دالة جبس القياسية ΔG^o (أو ما تعرف بالتغير في الطاقة الحرة القياسية لجبس) لتفاعلات أيونية في محلول يمكن الحصول عليها من جداول دالات جبس لتكوين الأيونات الداخلة في التفاعل . أما كيف تم الحصول علي القيم الموجودة في الجداول فهو باختيار دالة جبس قياسية لأيون على أساس أنها تساوي صفرًا وبالاعتماد على هذه القيمة الاختيارية ثم تدوين القيم لجميع الأيونات الأخرى .

ومن قياسات E^o_{Cell} يمكن تعيين دالة جبس لتكوين الأيونات الأخرى فمثلاً يمكن تعيينها لتكوين أيون Ag^+ في الماء من دالة جبس القياسية $\Delta G''$ للتفاعل التالي :



$$Ag^+(aq) + ½H_2(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + Ag_{(s)} \qquad ......(80)$$

حيث تكون ΔG^o لهذا التفاعل :

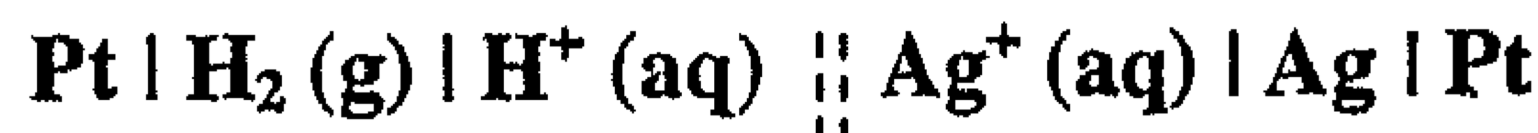
$$\Delta G^o = \Delta G^o(H^+,aq) + \Delta G^o(Ag,s) - \Delta G^o(Ag^+,aq.) - ½\,\Delta G^o(H_2,g)$$

$$= \quad 0 \quad + \quad 0 \quad - \quad \Delta G^o (Ag^+ ,aq.) \quad - \quad 0$$

إذن :

$$\Delta G^o = - \Delta G^o (Ag^+ , aq) \qquad ...... (81)$$

إن التفاعل المعطي في معادلة (80) يحدث في الخلية التالية :



$$Pt \mid H_2 (g) \mid H^+ (aq) \;\vdots\vdots\; Ag^+ (aq) \mid Ag \mid Pt$$

حيث تمتلك هذه الخلية قوة دافعة كهربائية قياسية E^o_{cell} كالآتي :

$$E^o_{cell} = E^o_R (Ag^+ ,Ag) - E^o_L (H^+ ,H_2) = E^o_R (Ag^+ , Ag)$$

ومن الجدول نأخذ جهد القطب (الاختزالي) القياسي لقطب Ag^+ , Ag وهو يساوي 0.7996 V ونستخدم الآن معادلة (78) : $G^o = - nF E^o_{cell}$

$$= - (96493 \text{ C mol}^{-1}) (0.7996 \text{ V}) = - 77.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وإذن معادلة (81) تعطي :

$$\Delta G^o (Ag^+ , aq) = 77.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وهكذا فقد بينا كيف يمكننا إيجاد ΔG , ΔGo من قياسيات القوة الدافعة الكهربائية .

أما الآن فنتطرق إلى كيفية إيجاد التغير في الانتروبي ، والانثالبي من قياسات القوة الدافعة الكهربائية بواسطة المعادلة التي توضح إعتماد ΔG^o على درجة الحرارة T عند ثبوت الضغط . وهو :

$$\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial T}\right)_P = - \Delta S^o \qquad ...... (82)$$

نعوض هذه المعادلة في معادلة (78) لنحصل على :

$$\Delta S^o = nF \left(\frac{\partial E^o{}_{cell}}{\partial T}\right)_P \qquad ...... (83)$$

وبوضوح فإن قياس تغير E^o_{cell} مع درجة الحرارة سيعطينا التغير في الانتروبي المولاري

القياسي ΔS^o لتفاعل الخلية. والآن وبعد أن عرفنا ΔG^o , ΔS^o فإن ΔH^o يمكن إيجادها من المعادلة التالية :

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\,\Delta S^o \qquad \text{...... (84)}$$

ويمكن تطبيق نفس الطريقة على E_{cell} للحصول على ΔS . ΔH (أي سيكون) :

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S\ ,\ \Delta S = nF\left(\frac{\partial E^o{}_{cell}}{\partial T}\right)_P$$

مثـــال (6) :

إذا كانت E_{cell} عند درجة حرارة 25°C للخلية .

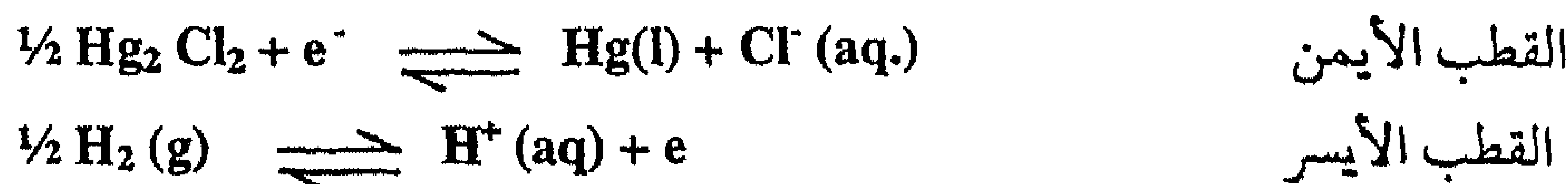


$$Pt \mid H_2 \mid HCl(aq) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg \mid Pt$$

هي 0.2669 V وعند درجة حرارة 30°C تساوي 0.2699 V أوجد قيم كل من ΔG^o و ΔS^o و ΔH^o عند درجة حرارة 25°C .

الحـــل :

نكتب تفاعلات الأقطاب وتفاعل الخلية الإجمالي كالآتي :



القطب الأيمن $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Cl^-(aq.)$

القطب الأيسر $\frac{1}{2}H_2(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + e$



تفاعل الخلية الإجمالي $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + \frac{1}{2}H_2(g) \rightleftharpoons Hg(l) + HCl(aq)$

نستخدم معادلة (78) : $\Delta G^o = -\,nF\,E^o{}_{cell}$

(حيث هنا n تساوي واحد) وعند درجة حرارة 20°C تكون $\Delta G^o{}_1$ كما يلي :

$$\Delta G^o{}_1 = -\,(\,96493\ C\ mol^{-1}\,)\,(\,0.2699\ V\,) = -\,2604\ kJ\ mol^{-1}$$

وعند درجة حرارة 30°C تكون ΔG^o كالآتي :

$$\Delta G^o{}_2 = -\,(\,96493\ C\ mol^{-1}\,)\,(\,0.2669\ V\,) = -\,25.75\ kJ\ mol^{-1}$$

أن معدل قيمتي ΔG^o_1 , ΔG^o_2 سيعطينا ΔG^o عند درجة حرارة 25°C أي أن :

$$\Delta G^o\,(298\ K) = \frac{(\ \ 26.04)+(\ \ 25.75)}{2} = -\,25.90\ kJ\ mol^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (82) من أجل الحصول على ΔS^o عند درجة حرارة 25°C :

$$\Delta S^o = -\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial T}\right)_P$$

$$= -\,\frac{[\ \ (25.75)\ \ \ (\ \ 26.04)]KJ\ mol^{-1}}{(303\ \ \ 293)K}\ \ -\,29.0 \times 10^{-3}\ kJ\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

ونستخدم معادلة (84) من أجل الحصول على ΔH^o عند درجة حرارة 25°C :

$$\Delta H^o = \Delta G^o + T\,\Delta S^o$$

$$= (-\,25.9\ kJ\ mol^{-1}) + (298\ K)\,(-\,29.0 \times 10^{-3}\ kJ\ K^{-1}\ mol^{-1})$$

وإذا أردنا حساب التغير في الطاقة الحرة والانثالبي والانتروبي القياسية لتفاعل الخلية الذي يتضمن انتقال الكترونين أي :



$$Hg_2\,Cl_{2(s)} + H_2\,(g) \rightleftharpoons 2Hg_{(l)} + 2HCl\,(aq.)$$

ففي مثل هذه الحالة نضرب قيم ΔH^o , ΔS^o , ΔG^o (المحصل عليها أعلاه بـ 2 وعندئذ سيكون عند درجة حرارة 25°C :

$$\Delta G^o = -\,51.80\ kJ\ mol^{-1} \qquad \Delta S^o = -\,85.00\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\Delta H^o = -\,69.18\ kJ\ mol^{-1}$$

ومن الجدير ذكره هنا أيضًا هو أنه قد جرى الاتفاق على اختيار الانتروبي القياسي للبروتون المائي قيمة مساوية لصفر . أي : $S^o\,(H^+, aq) = 0$

وعلى ضوء هذا الافتراض فقد تم الحصول على قيم الانتروبي القياسي للأيونات. وقائمة للانتروبي القياسي للأيونات في الماء .

ثانيًا : تعيين ثوابت الاتزان Determination of Equilibrium Constants

إن معرفة E^o_{cell} لخلية يساعدنا في إيجاد ΔG^o وثابت التوازن K_a لتفاعل الخلية الكيميائي ، حيث أن :

$$\Delta G^o = - RT\ln K_a \qquad ...... (85)$$

وعند ربط هذه المعادلة مع معادلة (78) $\Delta G^o = - nF E^o_{cell}$ ينتج لنا :

$$\ln K_a = - \frac{nF E^o_{cell}}{RT} \qquad ...... (86)$$

أو بصيغة أسيـــة :

$$K_a = \exp (nF E^o_{cell} l RT) \qquad ...... (87)$$

ولقد ذكرنا من قبل أن تفاعل الأنود في خلية هو تفاعـل أكسدة وتفاعـل الكـاثود هـو اختزال، ولكن ليس ضروريًا أن يكون تفاعل الخلية الكلي تفاعـل أكسدة – اختـزال وهـذا يعني أن معادلة (86) هي ليست محددة فقط لتفاعلات أكسدة – اختزال .

أما أنواع ثوابت الاتزان التي يمكن تعيينها من قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلية فتتضمن ثابت اتزان تفاعلات أكسدة – اختزال K_a ، وحاصل الإذابة (Solubility Product) K_{ap} وثابت تأين الماء K^o_w وثابت تأين الحوامض K^o_a والقواعد K^o_b فمثلاً لتفاعل أكسدة – اختزال التالي :



$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$$

نعطي E^o_{cell} كما يلي :

$$E^o_{cell} = 0.34 - (- 0.76) = 1.10 \text{ V}$$

وعند تعويض هذه القيمة في معادلة (86) ينتج لنا :

$$\ln K_a = \frac{2(96493 \text{ Cmol}^{-1})(1.10 \text{ JC}^{-1})}{RT} = 85.6 \quad , \quad K_a = 1.5 \times 10^{37}$$

(حيث أن : $1V = 1J/C$) وهذا يعني أن :

$$K_a = \left(\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})}\right)_e = 1.5 \times 10^{37}$$

وتبين أن أكسدة معدن الزنك واختزال أيونات النحاس ستستمر إلى أن تصبح النسبة $\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})}$ في المحلول تقريبًا 10^{37} . عندئذ سينخفض جهد الخلية E_{cell} إلى صفر بسبب وصول التفاعل إلى حالة الاتزان التام فإذا كان جهد اختزال لقطب أو بالأخرى لنصف خلية : $M^{2+} + z_+ e \rightleftharpoons M$ أكبر سالبيه أي له قيمة سالبة عالية ، فسيكون هناك ميل أكبر للعنصر M لأن يتأكسد وهكذا فإن عنصرًا سيحل في المحلول محل تلك العناصر الواقعة تحته في الجدول ، فالعناصر الواقعة فوق قطب الهيدروجين في الجدول ستزيح H^+ من المحلول وستذوب مباشرة في الحوامض المائية مولدة بذلك غاز H_2 .

مثـال (7) :

هل بإمكان الزنك إزاحة النحاس والمغنسيوم في محلولي $CuSO_4$, $MgSO_4$ المائيين .

الحـل :

من الجدول نحصل على :

$E^o(Cu^{2+}, Cu) = -0.337\ V$, $E^o(Mg^{2+}, Mg) = -2.37\ V$

$E^o(Zn^{2+}, Zn) = -0.763\ V$

من هذه القيم يتضح أن قطب الزنك الاختزالي لقياس أكبر سالبيه من جهد قطب النحاس الاختزالي القياسي وأقل سالبيه من جهد قطب المغنيسيوم الاختزالي القياسي ، أي أن :

$$E^o(Zn^{2+}, Zn) > E^o(Cu^{2+}, Cu)$$

$$E^o(Zn^{2+}, Zn) < E^o(Mg^{2+}, Mg)$$

وبذا فإن الزنك يزيح النحاس ولا يمكنه ذلك مع المغنيسيوم .ولكي يتم تعيين حاصل

الإذابة K_{sp} لملح AgCl عند درجة حرارة 25°C فإننا نحتاج خلية تفاعلها كالتالي :



$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}(aq.) + Cl^{-}(aq.)$$

ويمكن كتابة الخلية كما يلي :



$$Ag \mid Ag^{+} \,\vdots\, Cl^{-} \,\vdots\vdots\, AgCl_{(s)} \mid Ag \qquad \ldots\ldots \; (88)$$

ولها نكتب تفاعلات الأقطاب كالآتي :



القطب الأيسر $Ag \rightleftharpoons Ag^{+}(aq.) + e^{-}$



القطب الأيمن $AgCl_{(s)} + e \rightleftharpoons Ag + Cl^{-}(aq)$



تفاعل الخلية الإجمالي $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}(aq.) + Cl^{-}(aq.)$

حيث عند الأنود أي القطب الأيسر ، تتأكسد الفضة، وعند الكاثود أي القطب الأيمن فإن الفضة أي الموجودة في AgCl قد اختزلت، ولذا فإن تفاعل الخلية الكلي هو ليس تفاعل أكسدة – اختزال . وبالاستعانة بالجدول نأخذ :

$$E^{o}_{L}(Ag^{+}, Ag) = 0.799\ V \,.\, E^{o}_{R}(Cl^{-}, AgCl, Ag) = 0.222\ V$$

وعندئذ ستكون E^{o}_{cell} :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{R} - E^{o}_{L} = 0.222 - 0.799 = -0.577\ V$$

ولإيجاد K_{sp} نستخدم معادلة (86) :

$$\ln K_{sp} = \frac{1(96493\ C\,mol^{-1})(\ 0.577\ V\ )}{(8.314\ JK^{-1})(298\,K)} = -22.5\ ,\ K_{sp} = 1.76 \times 10^{-10}$$

ويمكن تعريف الأحماض والقواعد حسب برونستد – لوري **Bronsted - Lowry** على أساس أن الحامض (HA) يعتبر مانح للبروتون والقاعدة (B) مستقبل للبروتون ولنأخذ التوازنات التالية :



$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^{-} + H^{+}{}_3O, \quad K^{o}_{a} = a(H^{+})\,a(A^{-})/a(HA)$$



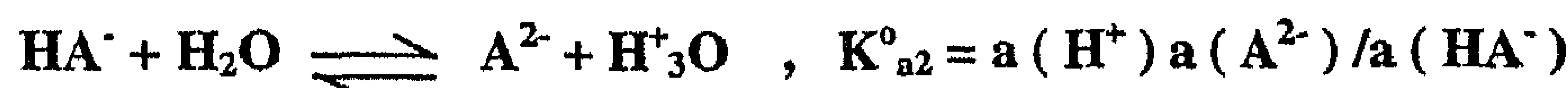
$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^{+} + OH^{-}\ , \quad K^{o}_{b} = a(BH^{+})\,a(OH^{-})/a(1)$$

حيث اعتبرت فعالية الماء $a (H_2O) = 1$ وقد أدخلت ضمينًا في الثابت K^o_a . K^o_b وهذه الثوابت تعرف بثوابت التفكك .

وفي حالة الأحماض المتعددة البروتونات الحامضية مثل حامض H_2SO_4 الذي يمكنه منح أكثر من بروتون إلى مستقبل البروتونات ، فإن من الضروري التمييز بين ثابت التفكك الأول والثاني و..... الخ فمثلاً :

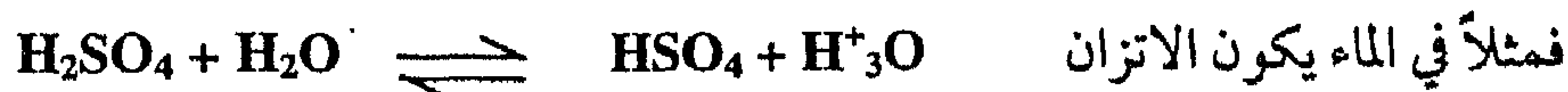


$$H_2A + H_2O \rightleftharpoons HA^- + H^+_3O \ , \ H^o_{a1} = a (H^+) a (HA^-) /a (H_2A)$$



$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H^+_3O \ , \ K^o_{a2} = a (H^+) a (A^{2-}) /a (HA^-)$$

وبصورة عامة تكون $K^o_{a1} > K^o_{a2}$ بسبب صعوبة إزاحة البروتون الثاني من HA^- وإن قوة حامض أو قاعدة في وسط ما يشار إليها من قيمة ثابت تفككه فالاحماض القوية هي المانحة القوية للبروتون ولها تكون K^o_a كبيرة والقواعد القوية هي المستقبلة القوية للبروتون ولها تكون K^o_b كبيرة .



فمثلاً في الماء يكون الاتزان $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4 + H^+_3O$

منحازًا بصورة شبه كاملة نحو اليمين ($K^o_{a1} \quad \infty$) ولكن لحامض الخليك عند درجة حرارة $25°C$ يكون $K_a^o = 1.8 \times 10^{-5}$ أما للقاعدة كالأمونيا في الماء فيكون $K^o_b = 1.77 \times 10^{-5}$. وصحيح أن هذا الثابت ليس كبيرًا لكنه أكبر بكثير من قيمة ثابت تفكك اليوريا في الماء ($K^o_b = 1.5 \times 10^{-14}$) وهي قاعدة أضعف بكثير من الأمونيا . كما إن المدى الواسع لقيم K^o_a , K^o_b جعل من استعمالها بشكلها الحالي غير مرغوب به وقد تمكن التغلب على عدم الملاءمة هذه وذلك باستعمال الكميتين التاليتين PK^o_a , PK^o_b وهما يحددان كما يلي :

$$PK^o_a v = - \log K^o_a \ , \quad PK^o_b = - \log K^o_b$$

ومن المعروف ان الماء يسلك حامض وقاعدة لذلك فإنه يوجد اتزان لتفكك بروتوني ذاتي Autoprptolysis أي :



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H^+_3O + OH^- \ , \quad K^o_w = a (H^+) a (OH^-)$$

حيث أن فعالية الماء تساوي واحد وقد أدخلت ضمينًا في الثابت K^o_w وعند درجة حرارة 25°C وجد أن $K^o_w = 1.008 \times 10^{-14}$ ومنه نستنتج أن جزءًا صغيرًا جدًا من الماء قد تفكك وطالما أن تركيز الأيونات منخفضة فإننا نستطيع استخدام مولارية الأيونات بدلاً من فعاليتها، وسيكون :

$$K^o_w \approx \left(\frac{m(H^+)}{m^o}\right)\left(\frac{m(OH^-)}{m^o}\right) \quad , \quad (m^o = 1\ \text{mol kg}^{-1}\ \text{حيث})$$

ونظرًا لكون السائل متعادلاً كهربائيًا فإن $m(H^+) = m(OH^-)$ وهكذا ستكون مولارية البروتونات بالماء النقي وعند درجة حرارة 25°C كالآتي :

$$m(H^+) \approx (K^o_w)^{1-2} = 1.004 \times 10^{-7}\ \text{mol kg}^{-1}$$

وتلعب مولارية البروتونات أو بالأخرى فعالية البروتونات دورًا أساسيًا في العديد من العمليات الكيميائية وإن مقاديرها ضمن مدى واسع فمثلاً : نجد إن وجود حامض قوي عند مولارية تساوي $1\ \text{mol kg}^{-1}$ يعطي بروتونات ذات مولالية تساوي $1\ \text{mol kg}^{-1}$ تقريبًا وفي الماء النقي تكون حوالي $10^{-7}\ \text{mol kg}^{-1}$. أما وجود قاعدة قوية عند مولالية $1\ \text{mol kg}^{-1}$ سيعطي $m(OH) \approx 1\ \text{mol kg}^{-1}$ وستنخفض مولالية البروتون إلى حوالي

$$\frac{K^o_w}{\dfrac{m(OH\ \ )}{(1\ \text{mol kg}^{-1})}} \approx 10^{-14}\ \text{mol kg}^{-1}$$

إن هذا المدى الواسع في القيم يمكن اختزاله إلى مدى (14 – 0) وذلك باستخدام التعبير pH الذي في البداية كان يعرف على أساس أنه $-\log\left(\frac{m(H^+)}{(mol\ kg^{-1})}\right)$ ولكن الآن يعبر عنه بدلالة الفعالية وكما يلي :

$$pH = -\log a(H^+)$$

وبما أن فعالية البروتونات في الماء وعند درجة حرارة 25°C تساوي $a(H^+) = (K^o_w)^{1/2} = 1.00 \times 10^{-7}$ لذا فإن الـ pH تساوي 7.00 وتعود هذه القيمة إلى حالة

التعادل عند درجة حرارة 25°C. وفي محاليل الحوامض المائية تكون ($a (H^+)$ أكبر مما في حالة الماء النقي وعندئذ ستكون الـ pH أكبر من 7.00 ولأجل تعيين الـ pH نأخذ الخلية التالية :



$$Pt \mid H_2 (g) \mid Soln.X \,\vdots\, KCl_{(sat)} \mid Hg_2 Cl_2 (s) \mid Hg \mid Pt'$$

والتي تتكون من قطب الكالوميل القطب الأيمن وقطب الهيدروجين المغمور في المحلول المائي X حيث فعالية أيونات الهيدروجين لهذا المحلول هي ($a_x (H^+)$ أما تفاعل الخلية فيكتب كما يلي :



$$\tfrac{1}{2} H_2 (g) + \tfrac{1}{2} Hg_2 Cl_2 (s) \rightleftharpoons Hg(l) + H^+ (aq.X) + Cl^- (aq.)$$

أما القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية ونرمز لها $E_{cell.X}$ انظر معادلة (63) كالآتي :

$$E_{cell.X} = E_{J.X} + E^o_{cell} - \frac{RT}{F} [\ln a_X (H^+) + \ln a (Cl^-) - \tfrac{1}{2} \ln \{ P (H_2)/P^o \}]$$

حيث $E_{J.X}$ يمثل جهد التماس أو جهد الالتقاء بين محلول X والمحلول المشبع من KCl والآن إذا حضرنا خلية أخرى مماثلة للأولى ما عدا أن المحلول X قد استبدل بمحلول S. عندئذ نعطي القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية كما يلي :

$$E_{cell.S} = E_{J.S} + E^o_{cell} - \frac{RT}{F} [\ln a_s (H^+) + \ln a (Cl^-) - \tfrac{1}{2} \ln \{ P (H_2)/P^o \}]$$

حيث ($a_s (H^+)$ تمثل فعالية H^+ في المحلول S. وعند طرح المعادلتين نحصل على :

$$E_{cell.X} - E_{cell.S} = E_{J.X} - E_{J.S} - \frac{RT}{F} [\ln a_x (H^+) - \ln a_s (H^+)]$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$\frac{2.303\ RT}{F} [-\log a_x (H^+) + \log a_s (H^+)] = E_{cell.X} - E_{cell.S} + E_{J.S} - E_{J.X}$$

وعند درجة حرارة 25°C نكتب هذه المعادلة بالصيغة التالية :

$$pH_{(X)} = pH_{(S)} + \frac{E_{cell.X} - E_{cell.S}}{0.0591} + \frac{E_{J.S} - E_{J.X}}{0.0591} \qquad ...... (89)$$

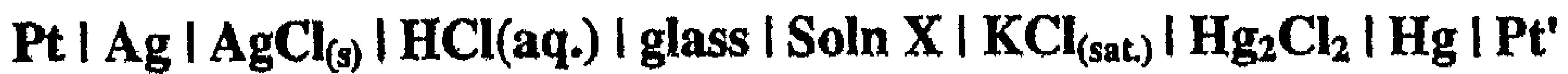
(حيث أن $- \log a_x (H^+) = pH_{(X)}$, $- \log a_s (H^+) = pH_{(S)}$)

وإذا كان المحلولان S , X متشابهين بدرجة مقبولة فإن جهدي التقاء السائل $E_{J.X}$. $E_{J.S}$ وسيكونان تقريبًا متساويين وبالتالي سيؤدي ذلك إلى إهمال الحد الأخير من المعادلة (89) لتصبح :

$$pH_{(X)} = pH_{(S)} + \frac{E_{cell.X} - E_{cell.S}}{0.0591} \qquad ...... (90)$$

في هذه المعادلة تمثل $pH_{(s)}$ قيمة pH المحدودة لمحلول S القياسي وقيمة $pH_{(s)}$ لمحلول بفر المائي من $m (NaHCO_3) = 0.25$ mol/kg, $m (Na_2CO_3) = 0.025$ mol/kg هي 10.012 عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

إن الـ $pH_{(x)}$ المحصل عليها وفقًا لمعادلة (90) تختلف لدرجة ما عن $- \log a_x (H^+)$ وذلك لأن الفرق بين جهدي التقاء السائل ($E_{J.x} - E_{J.S}$) ليس صفرًا بالضبط وكذلك إن قيم $pH_{(S)}$ المعينة لمحاليل قياسية ليس بالتمام مساوية إلى ($- \log a_s (H^+)$ لذا فإن تعريف الـ pH المعطي في معادلة (90) هو بالأساس لإعطاء كمية يمكن قياسها بسهولة . وعمليًا وجد أن قطب الهيدروجين لا يكون ملائمًا لقياسات في أنظمة الأكسدة والاختزال. أو في عدة محاليل غروية لذا استخدم قطب الزجاج بديلاً يمكن الاعتماد عليه. وهنا نكتب تمثيل الخلية التخطيطي :


Pt | Ag | $AgCl_{(s)}$ | HCl(aq.) | glass | Soln X | $KCl_{(sat.)}$ | Hg_2Cl_2 | Hg | Pt'

ثم يستبدل المحلول X (محلول الـ pH) في الخلية أعلاه بمحلول منظم S قياسي (محلول بفر S) أما المعادلة التي تحدد الـ $pH_{(X)}$ فهي نفسها معادلة (90) أما لإيجاد ثابت تأين الحامض (K^o_a) فسوف نتابعه من خلال السؤال الحسابي التالي :

مثال (8) :

إذا كان لدينا الخلية التالية .



$$Pt \mid H_2\ (1\ atm) \mid HA\ (m_1),\ NaA\ (m_2),\ NaCl(m_3) \mid AgCl_{(s)} \mid Ag \mid Pt'$$

(حيث الأيون A^- هو أيون الخلات CH_3COO^-) والمطلوب :

1- أثبت أن :

$$E_{cell} = E^o_{cell} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma(Cl^-)\,m(Cl^-)\,\gamma(HA)\,m(HA)\,K^o_a}{\gamma(A^-)\,m(A^-)\,m^o}$$

2- وعندما تكون القوة الأيونية الكلية (I) للالكتروليت مساوية الي صفر فقد وجد عندها أن :

$$E_{cell} = E^o_{cell} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(HA)\,m(Cl^-)}{m(A^-)\,m^o} \right] = 0.2814\ V \quad (at\ 25\ ^o\ C)$$

احسب قيمة K^o_a لحامض الخليك عند درجة 25°C .

الحـــل :

أولا : تشتمل الخلية على قطب هيدروجين مع قطب Cl^- , AgCl , Ag الـذي يمثـل نـصف الخلية الآخر. وتشمل على الكترووليت يحتوي على مزيج مـن حـامض الخليـك وملـح الصوديوم للحامض وكلوريد الصوديوم. والتفاعل العام للخلية هو :



$$\tfrac{1}{2} H_2\ (1\ atm) + AgCl_{(s)} \rightleftharpoons H^+ + Ag + Cl^-$$



أو : $$\tfrac{1}{2} H_2\ (1\ atm) + H_2O + AgCl \rightleftharpoons H^+_3O + Ag + Cl^+ \quad Cl^-$$

ومعادلة نيرنست لهذا التفاعل تكتب كالآتي :

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{RT}{F} \ln [\, a(H^+)\, a(Cl^-)\,]$$

أما ثابت تفكك K^o_a للحامض فيكتب كالآتي :

$$K^o_a = \frac{a(H^+)\,a(A^-)}{a(HA)}$$

ومنها نحصل على :

$$a(H^+) = \frac{a(HA)}{a(A^-)}\ K^o_a$$

وتصبح معادلة نيرنست بالصيغة التالية :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(HA)\,a(Cl^{-})\,K^{o}_{a}}{a(HA)} \right] \qquad ......\ (91)$$

وبما أن :

$$a(HA) = \left[\frac{m(HA)}{m^{o}} \right] [\gamma(HA)] \qquad a(Cl^{-}) = \left[\frac{m(Cl^{-})}{m^{o}} \right] [\gamma(Cl^{-})]$$

$$a(A^{-}) = \left[\frac{m(A^{-})}{m^{o}} \right] [\gamma(A^{-})]$$

عندئذ يمكن إعادة كتابة معادلة (91) بالشكل التالي :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(Cl^{-})\,m(Cl^{-})\;\gamma(HA)\,m(HA)\;K^{o}_{a}}{\gamma(A^{-})\,m(A^{-})\,m^{o}} \right]$$

أو بعد ترتيبها تصبح :

$$E_{cell} - E^{o}_{cell} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(HA)\,m(Cl^{-})}{m(A^{-})\,m^{o}} \right] = -\frac{RT}{F} \ln K^{o}_{a} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(HA)\;\gamma(Cl^{-})}{\gamma(A^{-})} \right]$$

ثانيا : عند $I = 0$ تصبح معاملات الفعالية في الطرف الأيمن من المعادلة أعلاه مساوية إلى واحد وعندئذ يكون : $0.2814\ V = -\,0.0591 \log K^{o}_{a}$ (at 25°C) ومنها نحصل على :

$$K^{o}_{a} = 1.75 \times 10^{-5}$$

ثالثا: معايرات قياس الجهد الكهربائي Potentiometric Titrations :

يعرف فرع التحليل الكمي المتضمن حساب المواد في المحلول بواسطة قياس الجهد الكهربائي بالتحليل أو المعايرة البوتنشيومترية والتي يمكن تسميتها بالمعايرة الجهدية الكهربائية ، والمعايرات عادة تكون مصنفة إلى عدة أنواع. سنتناول هنا بعضها :

(أ) معايرات حامض – قاعدة : Acid – base titrations :

يمكن متابعة عملية المعايرات باستخدام قطب الأنتيمون أو قطب زجاجي كما هو مبين لخلية التالية :



$$Pt \mid Sb \mid Sb_2O_3(s) \mid OH^- \mid Slon.X \mid KCl_{(sat.)} \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg \mid Pt'$$

وقطب الكالوميل هو قطب عكوسي مع أيونات OH^- ويمكن كتابة تفاعل القطب :



$$Sb_2O_3 + 3HOH + 6e \rightleftharpoons 2Sb + 6OH^- \qquad E_{Anti} = -0.66\ V$$

أما القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية E_{cell} فهي :

$$E_{cell} = E_{cal.} - E_{Anti.} = E_{cal.} - \left(E^o_{Anti} - \frac{RT}{F} \ln [OH^-] \right)$$

ويتضح أن التغير في E_{cell} خلال فترة المعايرة يعتمد على التغير في تركيز أيون (OH^-) .

أما عملية المعايرة فتتم بإضافة المحلول القاعدي من السحاحة إلى المحلول الحامضي وبعد كل إضافة صغيرة تقاس E_{cell}. وعند نقطة التعادل تظهر زيادة في قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية وذلك بسبب الزيادة في تركيز أيونات OH^- وإذا رسم هذا التغير في الـ E_{cell} مقابل حجم القاعدة المضاف يعطينا منحني يعرف بمنحني المعايرة البوتنشيوميترية وله أكبر ميل عند نقطة التعادل .

ومما يجدر ذكره هنا هو أن قطب الأنتيمون لا يفضل استخدامه مع محاليل حامضية أو قاعدية مركزة وذلك بسبب تأثيرها على طبقة الأوكسيد (أي Sb_2O_3) الذي يغطي الأنتيمون Sb .
أما الخلية المركبة من قطبي الزجاج والكالوميل (حيث سبق وأن ذكرناها) فهي :



$$Pt \mid Ag \mid AgCl_{(s)} \mid HCl_{(aq)} \mid glass \mid Soln.X \mid KCl_{(sat)} \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg \mid Pt'$$

أما E_{cell} لهذه الخلية ستكون :

$$E_{cell} = E_{cal} - E_{(Ag,\ AgCl,\ Cl^-)} + E_{(HCl\ .\ gl\ .\ X)}$$

$$= E_{cal} - E_{(Ag,\ AgCl,\ Cl^-)} + [\, \phi(gl, x) - \phi(gl, HCl)\,] + \frac{2.303\,RT}{F}$$

$$[\,pH_{(x)} - pH_{(HCl)}\,] \qquad = E_{cal} - E_{gl} + \left(\frac{2.303\,RT}{F}\right) pH_{(x)}$$

حيث تكون E_{gl} ثابتة بالنسبة لقطب زجاجي معين .

ويتضح أن E_{cell} تعتمد على تركيز أيون H^+ في محلول X . وهذا يعني أن مراقبة الـ pH (بواسطة جهاز قياس الأس الهيدروجيني pH meter) . سيساعدنا في تحديد نقطة التعادل .

(ب) معايرات أكسدة – اختزال Redox – Titrations :

إن أكسدة أيون Fe^{2+} بإضافة العامل المؤكسد أيون Ce^{4+} سيكون مثالنا هنا وإن التفاعل الكلي هو :



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

ويمكن التعامل مع كل نوع من الأيونات على أساس نصف خلية وكما يلي :



$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^o\,(Ce^{4+}, Ce^{3+}) = 1.61\ V$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^o\,(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = 0.771\ V$$

أما ثابت الاتزان للتفاعل الكلي عند 25°c عندئذ سيساوي :

$$E^o_{cell} = \frac{RT}{F}\ \ln K$$

ومنها نحصل على :

$$(1.61 - 0.771) = 0.0591 \log K \qquad \therefore\ K = 1.52 \times 10^{14}$$

ومن هذه القيمة يتبين أن اختيارنا للسيريوم من أجل المعايرة هو اختيار سليم بسبب كبر قيمة ثابت التوازن وتوجه التفاعل باتجاه الناتج Fe^{3+} . وعند نقطة التعادل فقد أضيفت كمية كافية من Ce^{4+} لإزالة Fe^{2+} ويبقى علينا مراقبة القوة الدافعة الكهربائية من أجل تشخيص نقطة التعادل هذه والخلية المستخدمة هنا تتركب من قطب مرجعي ملائم وغالبًا ما يكون قطب الكالوميل ، وقطب آخر يتكون من مزيج المعايرة وقد غمرنا في هذا المزيج قطب البلاتين وقد ربطنا القطبان داخليًا بواسطة جسر ملحي من قطب الكالوميل .

إن وجود أيونات الحديد ستولد جهد قطب (Fe^{3+} , Fe^{2+}) ووجود أيونات السيريوم يعطي جهد قطب (Ce^{3+} , Ce^{4+}) E ولكن بما أن هذه الأيونات جميعها تشترك في نفس القطب وأن القطب الواحد له جهد واحد فقط لذا يجب أن يكون الجهدان المذكوران أعلاه متساويين. ويمكننا عندئذ أن نكتب جهد القطب E عند أي مرحلة من المعايرة كما يلي :

$$E = E^o (Ce^{4+} , Ce^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(Ce^{4+})}{a(Ce^{3+})} \right)$$

$$= E^o (Fe^{3+} , Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(Ce^{4+})}{a(Ce^{3+})} \right)$$

والآن لو فرضنا أن كمية Fe^{2+} في البداية هي c . وعند إضافة Ce^{4+} سيؤدي إلى نقصان كمية Fe^{2+} إلى c (1 – x) وسيتكون بالمقابل cx من Fe^{3+} (حيث x تعتمد على كمية Ce^{4+} المضافة) . وعند أية مرحلة وسطية من المعايرة سيكون للقطب جهد مساو إلى :

$$E = E^o (Fe^{3+} , Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c\,x}{c\,(1-x)} \right)$$

وإذا كانت x صغيرة جدًا فإن الدالة $\ln \frac{x}{1-x}$ ستساوي تقريبا lnx وهو عدد كبير سالب أما عند جوار x = ½ فإن الدالة $\ln \frac{x}{1-x}$ ستساوي صفرًا في حين تكون الدالة كبيرة وموجبة عندما تقترب x من الواحد (x → 1) إن التغير في سلوك الدالة $\ln \frac{x}{1-x}$ هذا يشير إلى أن جهد القطب عند البداية هو سالب، وعند إضافة Ce^{4+} يزداد هذا الجهد بسرعة ليقترب من (E^o (Fe^{3+} , Fe^{2+} وعند الاستمرار في إضافة Ce^{4+} فإن جهد القطب سيرتفع ببطء في بداية الأمر ومن ثم بالارتفاع الحاد، مبتعدًا بذلك عن جهد القطب من منطقة (E^o (Fe^{3+} , Fe^{2+}) وهي 0.771 V) .

ويمكننا معرفة كم سيرتفع جهد القطب عاليًا ؟ حيث نجد أنه بعد إضافة كمية كافية من Ce^{4+} لإزالة Fe^{2+} ، يكون ممكنًا متابعة جهد القطب بدلالة تركيز السيريوم أو بالأخرى

فعالية السيريوم فإذا افترضنا كمية $Ce4+$ المضافة هي ω فإن الكمية الموجودة في المحلول ستكون w – c أي: تساوي كمية Ce^{4+} المضافة مطروحًا منه كمية Ce^{4+} المستهلكة لأكسدة كمية c من Fe^{2+} . أما كمية Ce^{3+} المتكونة فتساوي c . وبذا يمكن أن نكتب جهد القطب كالآتي:

$$E = E^o (Ce^{4+} , Ce^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\omega - c}{c} \right)$$

فعندما تكون كمية Ce^{4+} المضافة هي ضعف الكمية اللازمة للوصول إلى نقطة التعادل أي بكلمة أخرى عندما تكون w = 2c فإن جهد القطب سترتفع إلى $E^o (Ce^{4+} , Ce^{3+})$ وهي 1.7 V وهذا واضح من المعادلة أعلاه .

حيث عندما تكون w = 2c فإن $\ln \left(\frac{\omega - c}{c} \right)$ سيساوي $\ln 1 = 0$ وعند إضافة كمية أكثر من Ce^{4+} فإن جهد القطب يزداد ببطء (والسبب هو عندما تكون $w >> c$ فإن $\ln w \approx \ln \left(\frac{\omega - c}{c} \right)$ وإن ln w هي دالة تزداد ببطء مع زيادة w) . وكل ما نحتاج إليه في تشخيص نقطة التعادل هو بملاحظة التغير السريع في القوة الدافعة الكهربائية للخلية عندما ينتقل جهد قطب البلاتين من منطقة $E^o (Fe^{3+} , Fe^{2+})$ إلى $E^o (Ce^{4+} , Ce^{3+})$.

تطبيقات عملية للخلايا الكهروكيميائية :

(1) البطاريات : Batteries :

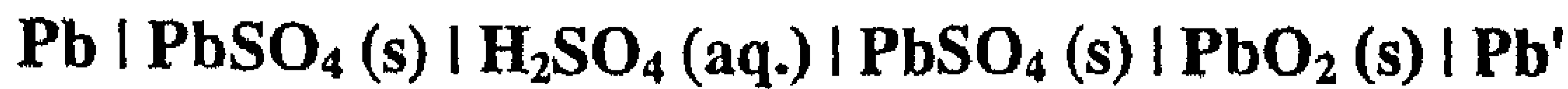
إن كلمة بطارية تعني إما خلية جلفانية منفردة أو عدد من الخلايا الجلفانية المرتبطة على التوالي التي لها تكون الفولتية مساوية إلى مجموع فولتية الخلايا الجلفانية المرتبطة على التوالي. ويوجد نوعان من البطاريات :

النوع الأول : هو مركم (أو بطارية) الخزن الرصاصي **Lead Storage Battery**

أما النوع الثاني فهو خلايا ليكلانش الجافة **Leclanche' Dry Cells** .

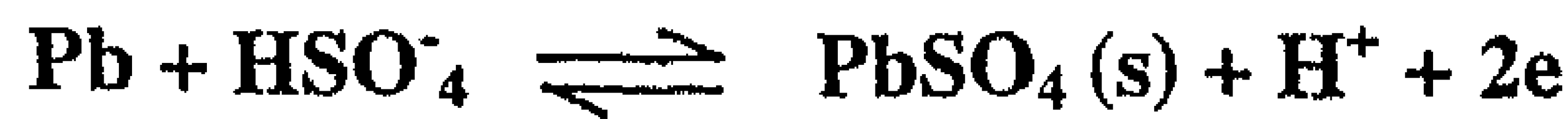
ومركم الرصاص يتكون من ثلاث أوست خلايا جلفانية مرتبطة على التوالي معطية قوة دافعة كهربائية كلية للبطارية مقدارها 6V أو 12 V. وكل خلية جلفانية تتكون من قطب

رصاص وقطب ثاني أوكسيد الرصاص مغمورين في حامض الكبريتيك :



$$Pb \mid PbSO_4\,(s) \mid H_2SO_4\,(aq.) \mid PbSO_4\,(s) \mid PbO_2\,(s) \mid Pb'$$

أما تفاعلات الأقطاب فهي :



$$Pb + HSO_4^- \rightleftharpoons PbSO_4\,(s) + H^+ + 2e$$



$$PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- + 2e \rightleftharpoons PbSO_4\,(s) + 2H_2O$$



$$Pb + PbO_2\,(s) + 2H^+ + 2HSO_4^- \rightleftharpoons 2PbSO_4\ \ 2H_2O$$ تفاعل الخلية الكلي

أما النوع الثاني فيمتلك فولتية حوالي 1.6V ويتركب من علبة خارصين تحتوي على قطب كربون محاطًا بثاني أوكسيد المنجنيز والجرافيت مغمورًا في عجينة نشا حاوية على كلوريد الخارصين وزيادة من كلوريد الأمونيوم الصلب أما تفاعلات الأقطاب فتكتسب كما يلي :



$$Zn + 2NH_3 \rightleftharpoons Zn\,(NH_3)^{2+}_2 + 2e$$



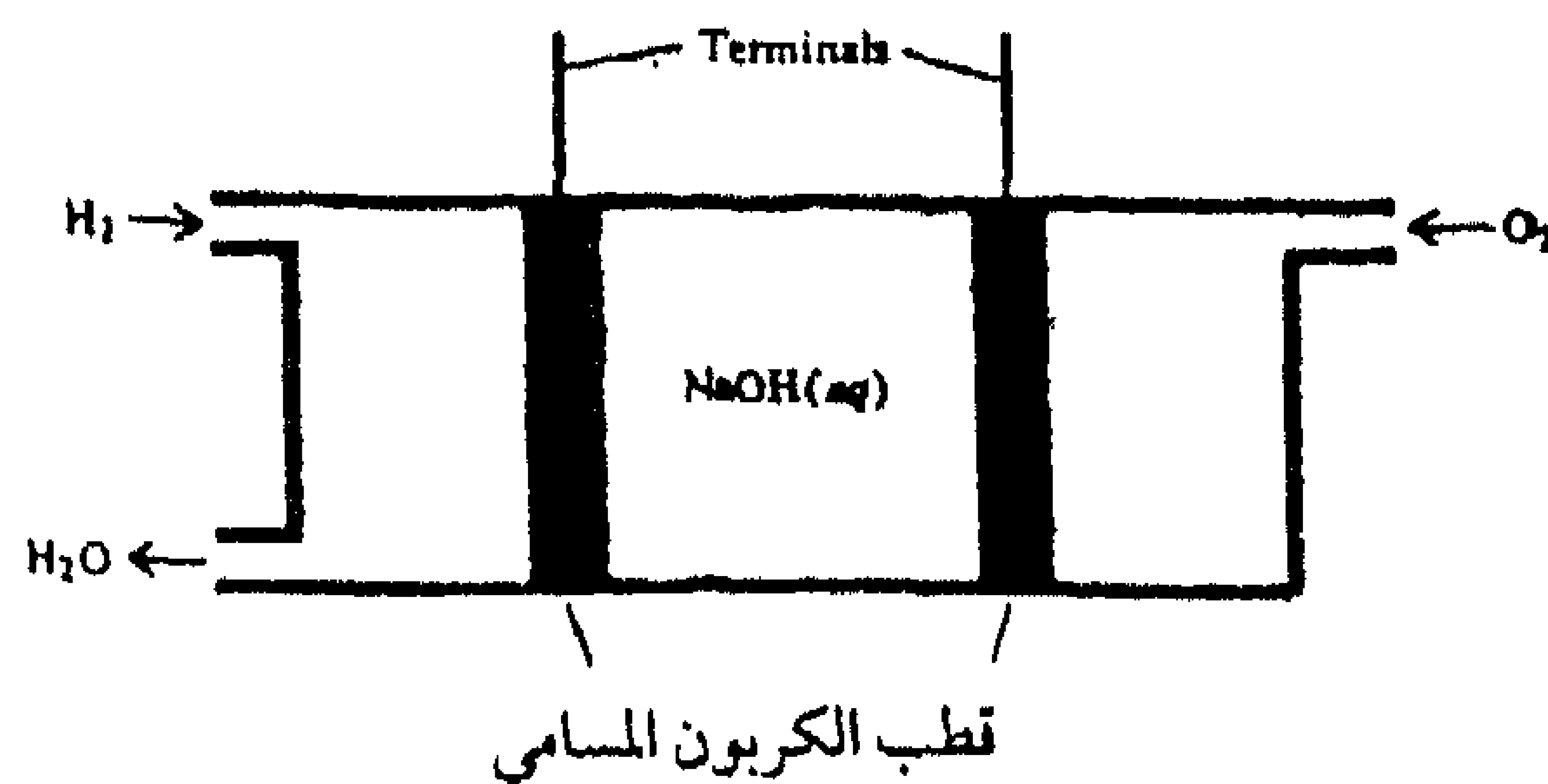
$$2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e \rightleftharpoons Mn_2O_3 + H_2O + 2NH_3$$

(2) خلايا الوقود : Fuel Cells :

في هذا النوع من الخلايا نقوم بتغذية الأقطاب باستمرار بالمواد المتفاعلة من خارج الخلية. والشكل التالي أدناه يعطي خلية وقود هيدروجين – أوكسجين الذي يكون تمثيلها التخطيطي :



$$C\,(\text{graphite}) \mid H_2\,(g) \mid NaOH\,(aq.) \mid O_2\,(g) \mid C'\,(\text{graphite})$$



والأقطاب المستعملة هنا مصنوعة من الجرافيت المسامي **Porous Graphite** والـذي يعتبر موصل جيد ، أما الغازين H_2 , O_2 فباستمرار يدفعان لينتشرا خلال مسامات القطب .

وإن كل قطب يكون مشربًا بمادة محفزة لتسريع تفاعل الأكسدة أو الاختزال. أما المحفـزات المستخدمة فهي البلاتين أو الفضة أو أكاسيد فلزية والآن ماذا يحدث عند الأقطاب ؟

ونري أنه يحدث عند مـسامات الأنـود أكـسدة الهيـدروجين H_2 إلى أيونـات H^+ وفقًـا للمعادلة $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ وإن أيونات H^+ الناتجة يتم معادلتها من قبل أيونات OH^- (من الالكتروليت) أي أن :



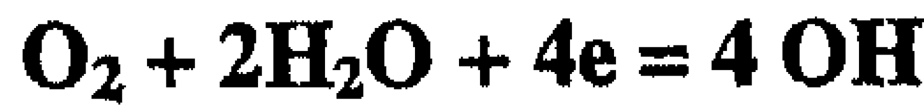
$$2H^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

ويكون التفاعل النهائي عند الأنود كما يلي :



$$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e$$

وعند الكاثود يختزل الأوكسجين كما يلي :



$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4\ OH$$

وسيكون التفاعل الإجمالي للخلية :



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

والقوة الدافعة الكهربائية للخلية هي: 1V .

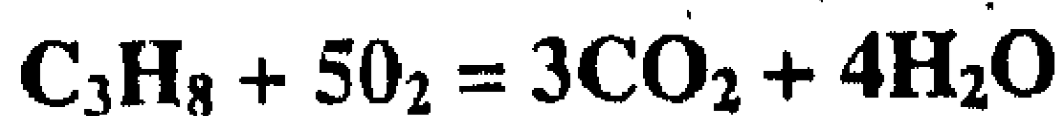
وقد استخدم في بعض خلايا الوقـود هيـدروكربونات (مثـل CH_4 , C_2H_6 وغيرهـا) كوقود محل الهيدروجين. فإذا استخدما البروبان C_3H_8 محل H_2 فستكون تفاعلات الأقطـاب الخلية الكلي كما يلي :



$$C_3H_8 + 6H_2O = 3CO_2 + 20H^+ + 20\ e \qquad \text{(عند الأنود)}$$



$$[\ O_2 + 2H_2O + 4e = 4\ OH^-\ ] \times 5 \qquad \text{(عند الكاثود)}$$



$$C_3H_8 + 50_2 = 3CO_2 + 4H_2O$$

إن أكسدة الهيدروكربون يتطلب وجود Pt كعامل مساعد محفز وبـسبب كلفتـه العاليـة

جعل إنتاج هذا النوع من الخلايا عمليًا غير اقتصادي . أما خلايا وقود هيدروجين – أوكسجين فقد استخدمت في السفن الفضائية في الولايات المتحدة الأمريكية لتجهيز الطاقة للتدفئة والإنارة والاتصالات الراديوية . كما أن الماء الناتج من تفاعل الخلية فيختبر إلى خارج الخلية ومن ثم يجري تكثيفه لأجل استخدامه للشرب من قبل الملاحين .

مثـال (9) :

إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية $E_{cell.Xx}$ عند درجة حرارة 25^oc للخلية التالية :



$$Pt \mid H_2\,(g) \mid soln.X \mid KCl_{(sat)} \mid Hg_2Cl_2\,(s) \mid Hg \mid Pt'$$

تساوي 0.612 V. وعند استبدل محلول X بمحلول بفرفوسفات القياسي (التي يمتلك pH مساوية إلى 6.86) أصبحت القوة الدافعة الكهربائية $E_{cell.S}$ مساوية إلى 0.741 V أوجد pH محلول X .

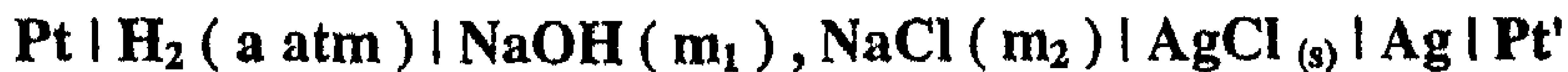
الحـل :

نستخدم معادلة (90) :

$$pH_{(X)} = pH_{(S)} + \frac{E_{cell.X} - E_{cell.S}}{0.0591} \qquad = 6.86 + \frac{(0.612 - 0.741)}{0.0591} = 4.86$$

مثـال (10) :

عندنا خلية ذات التمثيل التخطيطي التالي :



$$Pt \mid H_2\,(\,a\ atm\,) \mid NaOH\,(\,m_1\,)\,,\,NaCl\,(\,m_2\,) \mid AgCl_{(s)} \mid Ag \mid Pt'$$

والمطلوب :

أولاً : وضح أن :

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{RT}{F} \ln a\,(\,H^+\,)\,a\,(\,Cl^-\,)$$

وبين أيضًا أن :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(Cl^-)\, m(Cl^-)\, K^o_\omega}{\gamma(OH^-)\, m(OH^-)} \right]$$

حيث K^o_w هو ثابت تأين الماء .

ثانياً : وعندما تكون القوة الأيونية الكلية للالكتروليت (المتكون من مـزيج NaOH , NaCl) مساوية لصفر فقد وجد عندما أن :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(Cl^-)}{m(OH^-)} \right] = 0.8279\ V\ (\text{at } 25^oc)$$

احسب K^o_w عند درجة حرارة 25^oc .

<u>الحـــل :</u>

1) تفاعل الخلية هو :



$$\tfrac{1}{2} H_2\,(a\ atm) + AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag\,(s) + H^+ + Cl^-$$

ومعادلة نيرنست لهذا التفاعل هو :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{F} \ln a(H^+)\, a(Cl^-)$$

أما K^o_w (الحاصل الأيوني للماء) فيعطي كالآتي : $K^o_\omega\ a(H^+)\, a(HO^-)$

ومنها نكتب

$$a(H^+) = \frac{K^o_\omega}{a(OH^-)}$$

وتصبح معادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(Cl^-) K^o_\omega}{a(OH^-)} \right]$$

وبما أن :

$$a(Cl^-) = \left[\frac{m(Cl^-)}{m^o} \right] [\gamma(Cl^-)]$$

$$a(OH^-) = \left[\frac{m(OH^-)}{m^o} \right] [\gamma(OH^-)]$$

عندئذ نعيد كتابة معادلة نيرنست بالصيغة التالية :

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{RT}{F} \left[\frac{\gamma(Cl^-)\, m(Cl^-)\, K^o_\omega}{\gamma(OH^-)\, m(OH^-)} \right]$$

2) وبعد ترتيبها تكون :

$$E_{cell} - E^o_{cell} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(Cl^-)}{m(OH^-)} \right] = - \frac{RT}{F} \ln K^o_w$$

$$- \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(Cl^-)}{\gamma(OH^-)} \right]$$

وعندما تكون القوة الأيونية مساوية لصفر فهذا يعني أن جميع معاملات الفعاليات (γ) تكون مساوية إلى واحد وعليه تختزل المعادلة الأخيرة إلى الصيغة التالية :

$$0.8279\ V = - 0.0591\ \text{Log}\ K^o_w \quad (\text{at } 25^oc) \qquad \therefore\ K^o_w = 1.003 \times 10^{-4}$$

مثـــال (11) :

احسب القوة الدافعة الكهربائية E^o_{cell} لخلية وقود (بروبان – أكسجين) عكوسية العمل . علمًا أن ΔG^o للبروبان والأوكسجين وثاني أوكسيد الكربون والماء هي **- 23.49 , 0.0 , - 394.38 , - 237.19** (وبحدات $kJ\ mol^{-1}$) على التوالي عند درجة حرارة **25°c** وضغط **1 atm** .

الحـــل :

إن التفاعل الكيميائي لهذه الخلية هو :



$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$$

$$\Delta G^o \text{ للتفاعل} = 3\Delta G^o_{(Co2)} + 4\Delta G^o_{(H2O)} - \Delta G^o_{(C3H8)} - 5\Delta G^o_{(O2)}$$

$$= 3 (- 394.38) + 4 (- 237.19) - (- 23.49) - 0.0$$

$$= - 2108\ kJ\ mol^{-1} = - 2108 \times 10^3\ J\ mol^{-1}$$

هذا التفاعل يتضمن انتقال 20 الكترون .

والآن نستخدم معادلة (78) :

$$\Delta G^o = - nF\, E^o_{cell}$$

أو :
$$E^o_{cell} = - \frac{\Delta G^o}{nF} = - \frac{(-2108 \times 10^3\ mol^{-1})}{20\ (96493\ C\ mol^{-1})} = 1.092\ V$$

(3) الفولتية الإضافية : Over voltage :

إن العمليات التي تحدث عند الأقطاب هي عمليات ديناميكية لأن الالكترونات تنتقل باستمرار في كلا الاتجاهين أي من القطب إلى المحلول أو من المحلول إلى القطب ، وعندما يكون القطب – المحلول في حالة توازن فإن الالكترونات تستمر بالانتقال ولكن المحصلة النهائية هي صفر. وعلى النقيض من ذلك فإنه عندما تكون خلية منتجة تيارًا فسيكون هناك عدم موازنة بالانتقالات، أي سيكون هناك محصلة انتقالات من الالكترونات تتجه أما نحو المحلول (مصاحبة للاختزال عند الكاثود) أو نحو القطب (مصاحبة للأكسدة عند الأنود) .

ومن هذا يتضح أن انتقال التيار النهائي للقطب يعتمد على المقدار الذي عنده يختلف فرق الجهد عند القطب $\Delta\phi_e$ هذا الفرق يعرف بالفولتية الإضافية أو الجهد الإضافي (وعادة يرمز لها η) وإذن نكتب :

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e \qquad \ldots\ldots\ (92)$$

وإذا أردنا أن نحث تيارًا للانتقال خلال خلية (وكما هو الحال عندما يراد ترسيب معدن على آخر) يجب تسليط فرق جهد أكبر من قيمته التوازن (نعني بقيمة التوازن هي قيمة فرق الجهد عند حالة التوازن) من أجل الحصول على انتقال صاف للتيار . وإن مقدار التيار المنتقل (وبالتالي مقدار ترسيب المعدن أو مقدار الغاز المتحرر) تعتمد على هذا الجهد الإضافي .

وقد استطاع بتلر **Butler** وفولمر **Volmer** من إيجاد علاقة كمية تربط التيار (أو بالأخرى كثافة التيار) بالجهد الإضافي وكما هو معبر عنه بمعادلة بتلر – فولمر التالية :

$$j = j_c - j_a = j_e\,[\,e^{-\alpha\eta F/RT} - e^{(1-\alpha)\eta F/RT}\,] \qquad \ldots\ldots\ (93)$$

حيث أن :

j هي كثافة التيار النهائية أو الصافية (Net Current Density)

j_a هي كثافة التيار الأنودية أو التيار الأنودي (Anodic Current)

j_c هي كثافة التيار الكاثودية أو التيار الكاثودي (Cathodic Current)

j_e فتعرف بكثافة تيار التبادل (Exchange Curreut Density)

أما α فتدعي بمعامل الانتقال Transfer Coefficient أو عامل التماثل Symmetry Factor وقيمته تقع ضمن المدى من صفر إلى واحد. وقد وجد عمليًا أنه غالبًا يكون حوالي 0.5 . ويمكن كتابة معادلة بتلر – فولمر (93) بصيغ أخرى وذلك بالاعتماد على قيمة الجهد الإضافي وكما يلي :

1- إذا كان الجهد الإضافي (η) صغيرًا جدًا (أقل من 0.01V) فيمكن فتح الحدود الأسية في معادلة (94) باستخدام $e^x \sim 1 + x$ وبذا تصبح معادلة (93) كالآتي :

$$j \approx j_e [1 - (\alpha\eta F / RT)] - [1 + (1 - \alpha) \eta F / RT] \approx - j_e \eta F / RT \text{ ......(94)}$$

مثـال (12) :

إذا كانت كثافة تيار التبادل للقطب $Pb \mid H_2 \mid H^+$ هي 0.79 m A cm^{-2} فما هو التيار المنتقل خلال قطب قياسي مساحته الكلية هي $5cm^2$ علمًا أن فرق جهد القطب ($\Delta\o$) يساوي 5 m V وفعالية أيونات H^+ تساوي واحد وإن درجة حرارة هي 25°c .

الحـل :

إن فرق الجهد لقطب الهيدروجين (حيث $a (H^+) = 1$) عند التوازن ($\Delta\o_e$) يساوي صفرًا، عندئذ :

$$\eta = \Delta\o - \Delta\o_e = 5 \text{ m V} = 0.005 \text{ V}$$

والآن نستخدم معادلة (94) لإيجاد كثافة التيار النهائية j :

$$j = -(0.79\ mA\ cm^{-2})(0.005\ V)\left[\frac{(96493\ C\ mol^{-1}}{(8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1})(298\ k)}\right]$$

$$= -0.154\ mA\ cm^{-2}$$

والآن نحول كثافة التيار j إلى تيار I وذلك باستخدام معادلة (81) :

$$= j\frac{I}{A}$$ (حيث A هي مساحة القطب)

$$I = jA = (-0.154\ mA\ cm^{-2})(5\ cm^{2}) = -0.77\ mA$$

إن وجود الإشارة السالبة أمام مقدار التيار يعني أن الانتقال من القطب وليس إليه (أي بعيدًا عنه) .

ثانيا : إذا كان الجهد الإضافي كبيرًا (أكبر من حوالي 0.1V) فسوف تأخذ معادلة (93) الصيغ التالية :

أ- إذا كان η كبيرًا وموجبًا فإن الحد الأسي الأول في معادلة (93) سيكون أصغر بكثير من الحد الأسي الثاني ولذلك فسوف نهمل الحد الأول وستصبح معادلة (93) كما يلي :

$$j \approx j_e(-e^{(1-\alpha)\eta F/RT})$$

وإذا كنا نريد مقدار كثافة التيار النهائية فقط يمكننا إهمال الإشارة السالبة، أي نكتب :

$$j \approx j_e(e^{(1-\alpha)\eta F/RT}) \qquad \text{......} (95)$$

وإذا أخذنا اللوغاريتم لطرفي هذه المعادلة نحصل على :

$$\ln j \approx \ln j_e + (1-\alpha)\eta F/RT \qquad \text{......} (96)$$

وإذا رسمنا لوغاريتم كثافة التيار ln j مقابل الجهد الإضافي η (هذا الرسم يعرف بمخطط تافيل البياني Tafel plot) سيعطي كثافة تيار التبادل j_e وذلك من تقاطع الخط البياني مع محور البياني مع محور التيار أما معامل التماثل α فيحصل عليه من ميل الخط البياني إذا كان كان الجهد الإضافي كبيرًا وسالبًا فسيكون الحد الأسي الأول في معادلة (93) هو المهم

(ويهمل الحد الأسي الثاني) وعندئذ تختزل معادلة (93) للصيغة التالية : $j \approx j_e (e^{-\alpha\eta F RT})$

وسيعتمد مخطط تافيل البياني على :

$$\ln j \approx \ln j_e - \alpha\eta F RT \qquad \ldots\ldots (97)$$

مثـــال (13) :

لقطب بلاتين (مساحته $2\ cm^2$) مغمور في محلول Fe^{3+} , Fe^{2+} عند درجة حرارة $25°c$

ندون النتائج التالية :

η(m V)	50	100	150	200	250
I (mA)	8.8	25.0	58.0	131	298

أوجد كثافة تيار التبادل j_e ومعامل الانتقال α للعملية التي تحدث عند القطب .

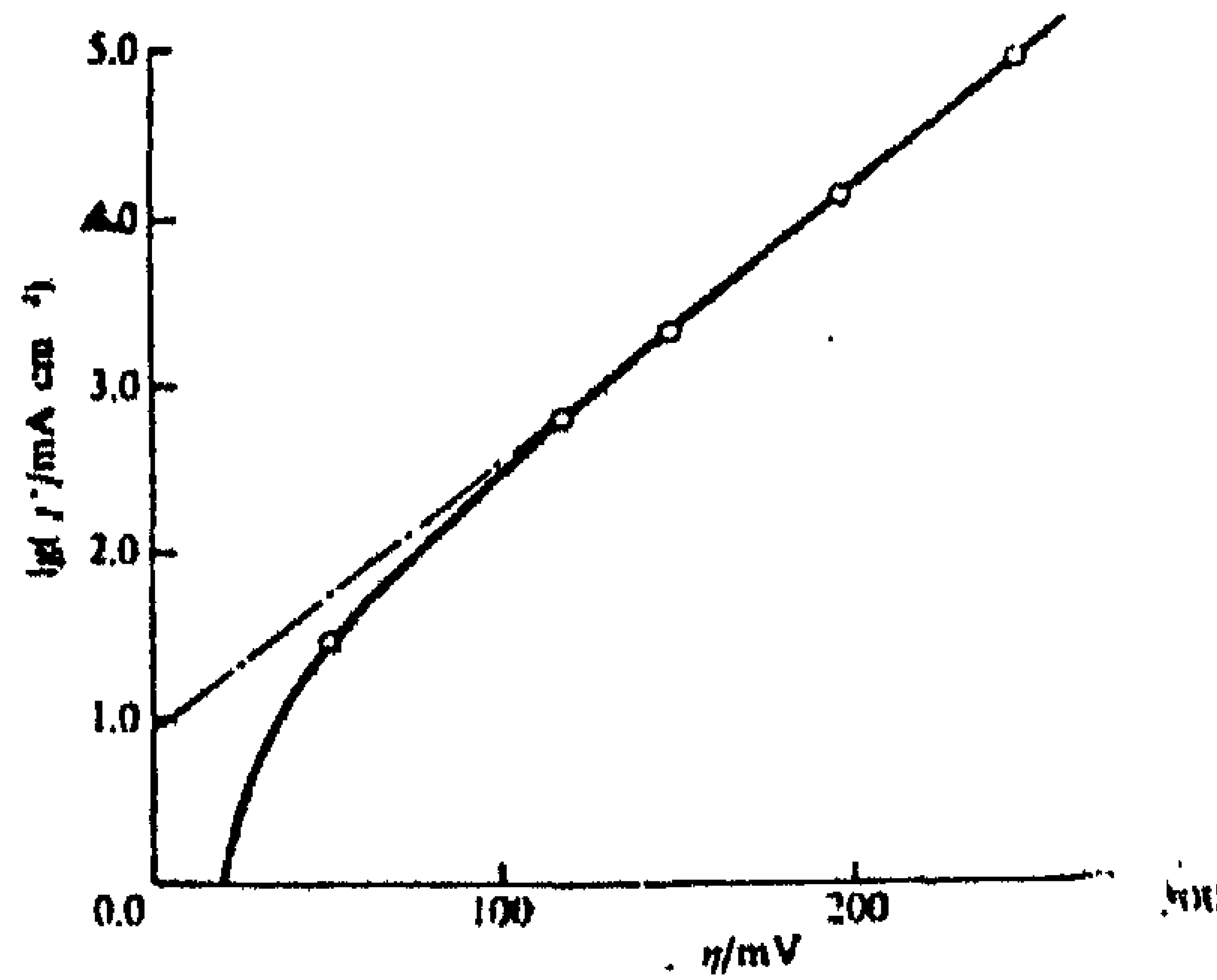
الحـــل :

نحول التيار الموجودة في النتائج المدونة أعلاه إلى كثافة التيار وذلك بقسمة كل من قيم I على مساحة القطب (حيث $j = \frac{I}{A}$) وكذلك نأخذ لوغاريتم وتصبح النتائج بالشكل التالي :

η(m V)	50	100	150	200	250
j (mA cm^{-2})	4.4	12.5	29.0	65.4	149
ln j (mA cm^{-2})	1.50	2.53	3.37	4.18	5.00

أما العملية التي تحدث عند القطب (تفاعل تفريغ) فيمكن التعبير عنها بالشكل $(Fe^{2+})^+ + e \rightarrow Fe^{2+}$ وهي تتضمن انتقال أحادي الالكترون في الخطوة المحددة لسرعة هذه العملية .

والآن نستخدم معادلة (96) لرسم مخطط تافيل البياني بين lnj مقابل η وعند عمل هذا فإننا سنحصل على الرسم التالي :



وتعطي منطقة الجهد الإضافي العالية خطًا مستقيمًا يقطع المحور العمودي عند **0.916** أما الميل فيساوي $0.0163\ (\text{mV})^{-1}$ وهذا يعني أنه من المقدار الأول نحصل على :

$$\ln j_e = 0.916 \qquad j_e = 2.5\ \text{mA cm}^{-2}$$

ومن المقدار الثاني يكون عندنا

$$(1-\alpha)\ F/RT = 0.0163$$

وعند درجة حرارة 25°C تكون قيمة α كالآتي:

$$(1-\alpha)\left[\frac{(96493\ C\ mol^{-1})}{(8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1})(298\ K)}\right] = 0.0163 \times 10^{3}\ V^{-1}$$

$$1-\alpha = 0.42 \qquad \therefore \alpha = 0.58$$

قياس الجهد الإضافي عمليًا :

إن الطريقة النموذجية لقياس الجهد الإضافي عمليًا تتضمن استخدام الأجهزة هذه الأجهزة تحتوي على ثلاثة أقطاب، ويسمى المعنى (الذي هو تحت الدراسة) بقطب التشغيل **Working Electode** . أما التيار المنتقل من هذا القطب أو إليه فيتم السيطرة عليه من مصدر خارجي. وإذا كانت مساحة القطب **A** والتيار هو **I** فإن كثافة التيار المارة خلال سطح القطب المغمور في المحلول هي $j = \frac{I}{A}$ أما فرق الجهد لهذا القطب فلا يمكن قياسه مباشرة وإنما يمكن تعيينه نسبة إلى القطب الثالث (وهو قطب مرجعي **Reference Electrode**) .

وفي البداية نقيس فرق الجهد العكوسي لقطب التشغيل نسبة إلى قطب الكالوميل بواسطة جهاز مقياس الجهد عند حالة عدم مرور تيار خلال خلية التحلل الكهربائي. وعندما نغير التيار المتنقلة خلال دائرة التشغيل الكهربائية فإن هذا سوف يسبب في تغيير جهد قطب التشغيل .

وإن فرق الجهد الجديد لهذا القطب نسبة إلى قطب الكالوميل يمكن قياسه أيضًا من البوتشيوميتر. والفرق بين القيمتين يعطي الجهد الإضافي. أما عندما نستمر بالتغيير في كمية التيار فإننا سنحصل بالمقابل على قيم مناظرة لها من الجهود الإضافية. وعندئذ نستطيع رسم مخطط تافيل البياني الذي منه حصلنا على قيم عامل التماثل α وكثافة تيار التبادل j_e .

ووجد أن الأقطاب التي تمتلك فروق جهد ذات قيم تعتمد اعتمادًا ضعيفًا على كمية التيار المار خلال هذه الأقطاب تسمى بالأقطاب غير المستقطبة **Non-Polarizable Electrodes** . أما تلك المعتمدة – اعتمادًا قويًا على كمية التيار فتدعي بالأقطاب المستقطبة **Polarizable Electrodes** . ووفقًا لمعادلة (94) التي يمكن إعادة كتابتها بالصيغة التالية :

$$\eta \approx \left(\frac{RT}{F}\right)\left(\frac{j}{j_e}\right)$$

كما يتضح أن معيار الاستقطابية المنخفضة هو كثافة تيار تبادل j_e عال (بحيث η يمكن أن تكون صغير حتى ولو كانت j كبيرة) والأقطاب غير المستقطبة تمتلك تركيبًا يسمح بتنظيم الشحنة بسرعة كبيرة. وتعتبر أقطاب الكالوميل و pt / H_2 أقطاب عالية اللااستقطاب. وهو أحد الأسباب التي جعل استخدامها واسعًا في قياسات الكيمياء الكهربائية عند حالة التوازن .

أمثلة محلولة

مثال (14) :

لقد وجد للخلية $Cu \mid CuCl_2\,(m) \mid AgCl \mid Ag$ عند درجة حرارة 25°C بأن القوة الدافعة الكهربائية تساوي **0.191 V** عندما تكون $m = 10^{-4}$ وتساوي **-0.074 V** في حالة

$m = 0.2$ والمطلوب كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي ثم حساب معدل معامل الفعالية لـ $0.2m\ CuCl_2$.

الحـــل :

تفاعل الأنود : $Cu = Cu^{2+}(m) + 2e^-$

تفاعل الكاثود: $2AgCl + 2e^- = 2Ag + 2Cl^-(2m)$

تفاعل الخلية الاجمالي $Cu + 2AgCl = 2Ag + Cu^{2+}(m) + 2Cl^-(2m)$

ومن معادلة نيرنست تكتب :

$$E = E^o - \frac{0.059}{2} \log [a(Cu^{2+}) \{ a(Cl^-) \}^2]$$

$$= E^o - 0.0295 \log (\gamma^3 [Cu^{2+}) [Cl^-]^2)$$

$$= E^o - 0.0295 \times 3 \log \gamma - 0.0295 \log ([Cu^{2+}] [Cl^-]^2)$$

والآن نأخذ الحالة الأولى عندما تكون $m = 10^{-4}$ وهنا يكون مقبولاً إذا اعتبرنا γ مساوية لوحد وعندئذ :

$$0.191 = E^o - 0.0295 \log ((10)^{-4} (2 \times 10^{-4})^2) = E^o + 0.335$$

ومنها نحصل على :

$$E^o = - 0.144\ V$$

ونأخذ الحالة الثانية حيث $m = 0.2$

$$- 0.074 = - 0.144 - 0.0295 \times . \log \gamma_{+} - 0.0295 \log ((0.2) (2 \times 0.2)^2)$$

ومنها نحصل على :

$$Log\ \gamma = - 0.295 \quad , \quad \gamma = 0.51$$

مثـــال (15) :

من النتائج المدونة أدناه احسب ثابت التوازن K للتفاعل :


$2Fe^{2+} + Au^{3+} = 2Fe^{3+} + Au^{+}$ النتائج عند درجة حرارة 25°C

Half-Cell نصف خلية	E^o
$Au = Au^{+} + e$	- 1.68
$Au = Au^{3+} + 3e$	- 1.50
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	- 0.77

الحــل :

1) $Au = Au^{+} + e^{-}$ $\qquad E^o_1 = -1.68$

2) $Au = Au^{3+} + 3e^{-}$ $\qquad E^o_2 = -1.50$

3) $Au^{+} = Au^{3+} + 2e^{-}$ $\qquad E^o_3 = -(3E^o_2 - E^o_1)$

$$2E^o_3 = -(3E^o_2 - E^o_1)/2$$
$$= (-4.50 + 1.68)/2$$
$$= -1.42$$

(ملاحظة المعادلة (3) أعلاه نتجت من طرح معادلة (1) من معادلة (2) أما وزن أي من E^o أعلاه فيتحدد بالاعتماد على عدد الالكترونات الموجودة في تفاعل نصف الخلية حيث ضربنا E^o_1 بواحد و E^o_2 بثلاثة و E^o_3 باثنين) .

أما الآن فللتفاعل :

$2Fe^{2+} + Au^{3+} = 2Fe^{3+} + Au^{+}$ $\qquad E^o = -0.77 - (-1.42) = 0.65$

$$E^o = \frac{0.059}{n} \log K \qquad 0.65 = \frac{0.059}{2} \log K$$

$\log K = 22$ $\qquad K = 10^{22}$

مثـال (16) :

ما هو تركيز Ag^{+} (الموجودة في محلول يحوي $0.1\ m\ Cu^{2+}$)الذي عنده يترسب المعدنان (الفضة والنحاس) سوية في عملية الترسيب الكهربائي عند درجة حرارة 25°C علماً بأن معاملي الفعالية لـ Ag^{+} , Cu^{2+} يمكن اعتبارها هما متماثلة وتساوي 0.8 أما قيم E^o فهي :

$$Cu / Cu^{2+}\ -0.345\ V\ ,\ Ag/Ag^{+}\ -0.80\ V$$

الحـــل :

حتى يترسب المعدنان سوية فإنه يجب أن يكون جهد الاختزال (أو الأكسدة) لكلاهما متساويين أي:

$$E_1 = E^o_{Cu/Cu^{2+}} - \frac{0.059}{2} \log a_{Cu^{2+}}$$

$$E_2 = E^o_{Ag/Ag^+} - \frac{0.059}{2} \log (a_{Ag^+})^2 \qquad , \qquad E_2 = E_2$$

$$- 0.345 - \frac{0.059}{2} \log a_{Cu^{2+}} = - 0.80 - \frac{0.059}{2} \log (a_{Ag^+})^2$$

$$- 0.345 + 0.80 = \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{cu+2}}{(a_{Ag})^2}$$

$$= \frac{0.059}{2} \log ([Cu^{+2}] / [Ag^+]^2) + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.8}$$

ومنها نكتب :

$$\log ([Cu^{2+}] / [Ag^+]^2) = 15.4$$

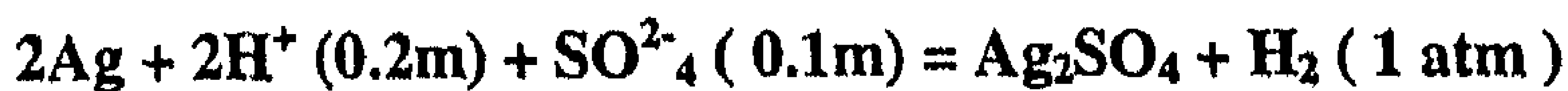
$$[Cu^{2+}] / [Ag^+]^2 = 2.5 \times 10^{15} \qquad [Ag^+] = 6.3 \times 10^{-9}$$

مثـــال (17) :

أوجد للخلية $Ag \mid Ag_2SO_4 \mid H_2SO_4 (0.1\ m) \mid H_2 (1\ atm) \mid Pt$ عند درجة حرارة 25°C أن E^o , E تساوي $- 0.7$ V , $- 0.63$ V على التوالي. احسب الفرق $E - E^o$ عند درجة حرارة 35°C .

الحـــل :

نكتب أولاً تفاعل الخلية الإجمالي كالآتي :



$$2Ag + 2H^+ (0.2m) + SO_4^{2-} (0.1m) = Ag_2SO_4 + H_2 (1\ atm)$$

ونكتب معادلة نيرنست :

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^i \right]$$

إن $[\prod_i (a_i)^{v_i}]$ نفسها لا تتغير مع تغير درجة الحرارة .

وهذا يؤدي إلى أن $E - E^o$ تتغير مع درجة الحرارة T وعندئذ نكتب :

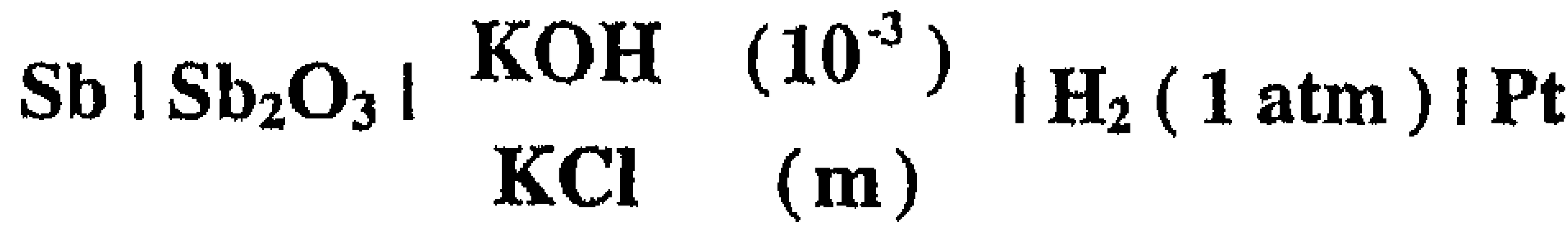
$$\frac{(E \quad E)_{298}}{(E \quad E)_{298}} = \frac{298}{308}$$

ومنها نحصل على :

$$(E = E^o)_{368} = (-0.7 + 0.63 \times \frac{298}{308}) = -0.072 \quad V$$

مثـــال (18) :

عندنا الخلية ذات المخطط التالي :



$$Sb \mid Sb_2O_3 \mid \begin{matrix} KOH & (10^{-3}) \\ KCl & (m) \end{matrix} \mid H_2 (1\ atm) \mid Pt$$

حيث E^o تساوي 0.66V عند درجة حرارة 25°C للتفاعل :



$$2Sb + 60H^- = Sb_2O_3 + 3H_2O + 6e^-$$

والمطلوب :

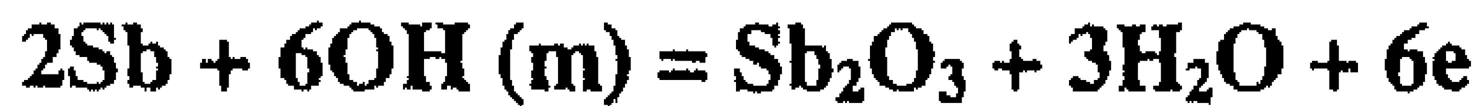
أ- كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

ب- حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية عند 25°C (وأهمل تأثيرات معامل الفعالية) .

ج- إذا ازداد تركيز KCl من 0.01m إلى 0.1m فهل ستكون نتيجة الفقرة (ب) أعلاه في زيادة أو نقصان أو من دون تغيير .

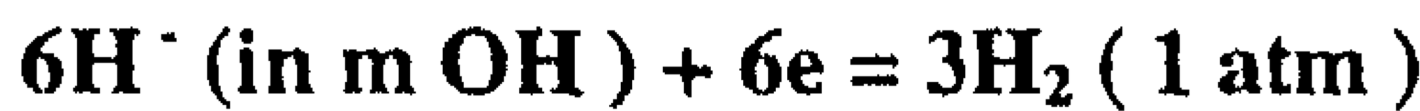
الحـــل :

أ) تفاعل الأنود :



$$2Sb + 6OH (m) = Sb_2O_3 + 3H_2O + 6e$$

تفاعل الكاثود :



$$6H^- (in\ m\ OH) + 6e = 3H_2 (1\ atm)$$



$$2Sb + 6OH^- (m) + 5H^+ (in\ m\ OH^-) = Sb_2O_3 + 3H_2O + 3H_2 (1\ atm)$$

ب) ونكتب الآن معادلة نيرنست لتفاعل الخلية الإجمالي .

$$E_{cell} = E^{o}\ Sb \mid Sb_2O_3 - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{(H^+)^6\ (OH^-)^6}$$

أو :

$$E_{cell} = 0.6 + 59 \log K_w = -\ 0.17V$$

(ملاحظة: لقد عوضنا عن (OH) (H^+) بـ H_w (الحاصل الأيوني) وهو يساوي 10^{-14}) .

إن ازدياد تركيز KCl سوف (وفقًا لقانون التحديد لديباي – هيكل):

وهو القانون الذي يوضح العلاقة بين معدل معامل الفعالية الأيونية والقوة الأيونية) يخفض γ (لـ H^+ , OH^-) . وعلى اعتبار أن K_w هو بالأساس الثابت الثرموديناميكي عندئذ للالكتروليت في تركيز 0.1m سيكون حاصل ضرب التركيزين. (OH^-) (H^+) ينبغي أن تكون أكبر من 10^{-14}) وهكذا نتوقع الجواب في الفقرة (ب) أن يكون في زيادة (أي يكون موجبًا أكثر من 0.17 V -) .

مثـال (19) :

عندنا الخلية التالية :


Hg | Hg_2Cl_2 (s) | NaCl(0.1m) | NaCl(0.001 m) | Hg_2Cl_2 (s) | Hg

(حيث يشير الخط المتقطع إلى التقاء السائل (**liquid junction**)

والمطلوب :

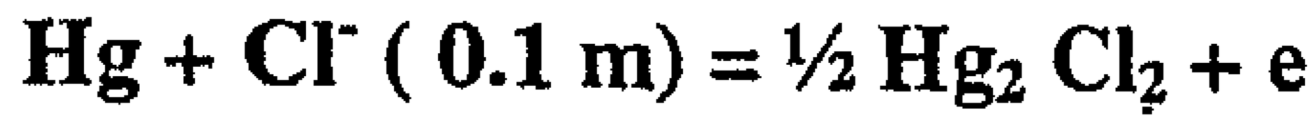
أ) كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

ب) إيجاد القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية عند 25°C إذا كان عدد الانتقال $t_+ = 0.40$ لمحلولي NaCl. وإن معدل معامل الفعالية لمحلول NaCl 0.1m يساوي 0.60 (ولمحلول 0.001 m NaCl يساوي واحد) .

ج- كم ستكون القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية عندما يزال الجهد الناشئ من التقاء السائل .

الحـــل :

أ) تفاعل الأنود :



$$Hg + Cl^- (0.1\ m) = \tfrac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e$$

تفاعل الكاثود :



$$\tfrac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e = Hg + Cl^- (0.001\ m)$$

من الانتقال :

$$t_- Cl^- (0.001\ m) = t_- Cl^- (0.1\ m)$$

$$t_+ Na^+ (0.1\ m) = t_+ Na^+ (0.001\ m)$$

تفاعل الخلية الإجمالي :

$$t_+ Na^+ (0.1\ m) + Cl^- (0.1\ m) - t_- Cl^- (0.1\ m) = t_+ Na^+ (0.001\ m) + Cl^- (0.001\ m) - t_- Cl^- (0.001\ m)$$

$$t_+ Na^+ (0.1\ m) + t_+ Cl^- (0.1\ m) = t_+ Na^+ (0.001\ m) + t_+ Cl^-$$

ب)

$$E_{cell} = -\frac{0.059}{1} \log \left[\frac{(0.001)^2 (\gamma_{\pm})^2_{0.001}}{(0.1)^2 (\gamma_{\pm})^2_{0.1}} \right]$$

$$= -0.059 \times 0.40 \log \left[\frac{10^{-6} \times 1}{10^{-2} \times 0.36} \right] = 0.84\ V$$

ج) وإذا أهملنا ذلك الجزء من تفاعل الخلية الناشئ من الانتقال (وهذا يمثل إهمالنا لجهد التقاء السائل) فإنه نحصل على :

$$E = -0.059 \log \left[\frac{0.001}{0.1} \right] = 0.118\ V$$

(ملاحظة : من الضروري إهمال معاملات الفعالية هنا لأننا لا نملك قيم معاملات الفعالية لأيون واحد أي لا نملك γ_- وإنما γ) .

مثـــال (20) :

وجد للخلية التالية : $Pt \mid H_2 \ (1\ atm) \mid NaOH\ (m) \mid HgO(s) \mid Hg$

إن القوة الدافعة الكهربائية عند درجة حرارة 25°C تساوي 0.924 V

والمطلوب :

أ) كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

ب) حساب E^o_{cell} عند درجة حرارة 25°C (أو 298 K) .

ج) حساب E_{cell} عند درجة حرارة 35°C (أو 308 K) إذا كانت ΔH لتفاعل الخلية تساوي – 35k Cal .

د) بين باختصار ماذا سيحدث للقوة الدافعة الكهربائية إذا أضفنا كميات صغيرة من حامض النتريك لكي يعادل جزيئًا القاعدة NaOH .

ملاحظة : إن $E^o_{398\ K}$ لـ $Hg^{2+} \mid Hg$ تساوي 0.854 V -) .

الحـــل :

تفاعل الأنود : $\frac{1}{2} H_2 + OH^-\ (m) = H_2O + e$

تفاعل الكاثود $e + \frac{1}{2} HgO + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{2} Hg + OH^-\ (m)$

تفاعل الخلية الاجمالي $\frac{1}{2} HgO + \frac{1}{2} H_2 = \frac{1}{2} Hg + \frac{1}{2} H_2O$

ب) كما هو واضح من تفاعل الخلية الإجمالي أعلاه بأن جميع الأنواع المشتركة فيه هي مواد نقيه لها فعالية تساوي واحدًا وهذا يعني أن الحد اللوغاريتمي في معادلة نيرنست سيساوي صفرًا ، أي أن :

$$E^o_{cell} = E_{cell} = 0.724\ V\ at\ 25^oC\ (\ or\ 298\ K\ )$$

ج) $\Delta H = -\ 35\ kcal = 35000\ cat = -\ 147000\ J$

(حيث أن : $1J = 0.23g\ cat$)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$-nFE = \Delta H - T\Delta S$$

عند $25^{\circ}C$:

$$-1 \times 96500 \times 0.924 = -147000 - 298 \times \Delta S$$

ومنها تحصل على :

$$\Delta S = -195\ J$$

أما الآن فعند $35^{\circ}C$:

$$\Delta G = -147000 - 308 \times (-195) \qquad = -87500\ J$$

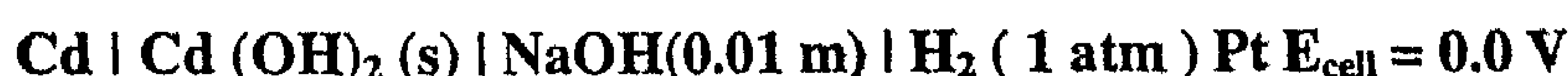
$$\Delta G = -nFE \quad , \ -87500 = -1 \times 96500 \times E \quad , \ E = 0.91\ V \quad at\ 35^{\circ}C .$$

د) طالما أن $HgO_{(s)}$ بقي . ثابتًا. فإن التعادل الجزئي لهيدروكسيد الصوديوم NaOH سوف لا يؤثر في تفاعل الخلية الإجمالي .

(لاحظ أن $[OH^-]$ لا تظهر في تفاعل الخلية الإجمالي) .

<u>مثـــال (21) :</u>

عندنا الخلية التالية :



$$Cd \mid Cd(OH)_2\,(s) \mid NaOH(0.01\ m) \mid H_2\,(1\ atm)\ Pt \quad E_{cell} = 0.0\ V$$

وإن $E^{o}_{Cd/Cd^{2+}}$ عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ تساوي $0.4V$.

والمطلوب :

أ) كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

ب) حساب حاصل الإذابة K_{sp} لـ $Cd(OH)_2$.

ج) حساب ΔH لتفاعل الخلية $\frac{dE}{dT} = 0.002\ V\ K^{-1}$.

الحـــل :

تفاعل الأنود :

$Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e^-$

أو :

$Cd = Cd^{2+}$ (in 0.01 m NaOH) + 2e

تفاعل الكاثود :

$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$

أو :

$2H^+$ (in 0.01 m Na OH) + 2e H_2

التفاعل الاجمالي للخلية

$Cd + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2e$

أو :

$Cd + 2H^+$ (in 0.01 m NaOH) = Cd^{2+} (in 0.01 m NaOH) + H_2

ب) والآن نكتب معادلة نيرنست عند درجة حرارة 25°C لهذه الخلية كالآتي :

$$E_{cell} = 0.0 = E^o_{Cd/Cd^{2+}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Cd^{2+}]}{[H^+]^2}$$

أما حاصل إذابة (K_{sp}) هيدروكسيد الكادميوم $Cd(OH)_2$ فيعبر عنه كالآتي :

$$K_{sp} = [Cd^{2+}][OH^-]^2 \quad \text{or } [Cd^{2+}] = K_{sp} / [OH^-]^2$$

وبذا نكتب معادلة نيرنست أعلاه بالصيغة التالية :

$$0.0 = 0.4 - \frac{0.059}{2} \log \frac{K_{sp}}{[H^+]^2 [OH^-]^2}$$

أو :

$$0.0 = 0.4 - \frac{0.059}{6} \log \frac{K_{sp}}{K_w^{sp}}$$

ومنها نحصل على :

$$\frac{K_{sp}}{K_w^{sp}} = 3.5 \times 10^{13} \text{ or } K_{sp} = 3.5 \times 10^{-15} \quad , \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$- nFE = \Delta H - T\left(nF\left(\frac{dE}{dT}\right)\right)$$

$$0 = \Delta H - 298\,(2 \times 96500 \times 0.002)$$

ومنها نحصل على : $\Delta H = 115000\ J$

مثـــال (22) :

أوجد للتفاعل $Ag + I^- = AgI + e$ عند درجة حـرارة 25^oC أن E^o تـساوي $0.152\ V$ وللتفاعل $Ag = Ag^+ + e$ تساوي $0.80V$ – فاحسب حاصل إذابة K_{sp} يوديد الفضة AgI .

الحــل :



$Ag + I^- = AgI + e \qquad \Delta G^o_1 = -1 \times F \times 0.152$



$Ag = Ag^+ + e \qquad \Delta G^o_2 = -1 \times F \times (-0.80)$

وبطرح المعادلتين من بعضهما البعض نحصل على :



$AgI = Ag^+ + I^- \qquad \Delta G^o_3 = \Delta G^o_2 - \Delta G^o_1 = -RT\ln K_{sp}$

$$0.952 = -RT\ln K_{sp}$$

$$-0.952 = \frac{RT}{F}\ln K_{sp} \qquad = 0.059\log K_{sp} \qquad K_{sp} = 1.2 \times 10^{-17}$$

الأسئلة

(1) عندنا الخلية التالية :



$$Ag \mid Ag_2SO_4\,(s) \mid H_2SO_4\,(m) \mid H_2\,(1\ atm) \mid Pt$$

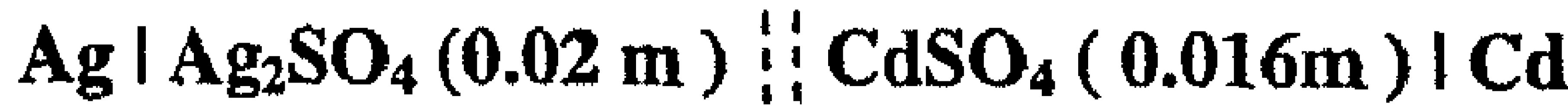
التي تمتلك E^o_{cell} عند 25°C مساوية لـ 0.627 V - والمطلوب :

أ- كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

ب- احسب E_{cell} . عند درجة حرارة 25°C إذا كانت $m = 0.1$

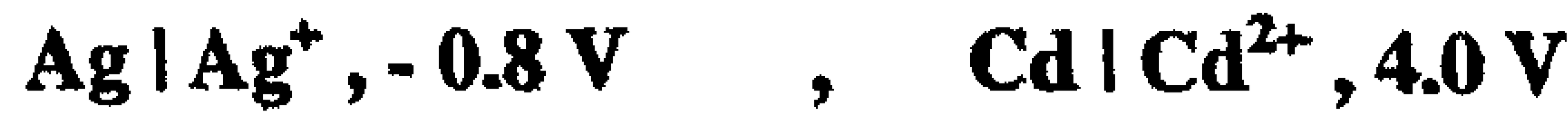
ج- أعد طريقة حساب E_{cell} المتبعة في الفقرة (ب) ولكن هنا استخدم معدل معامل فعالية لـ $0.1\ m\ H_2SO_4$ مساويًا لـ 0.70 .

(2) عندنا الخلية التالية :



$$Ag \mid Ag_2SO_4\,(0.02\ m) \,\vdots\vdots\, CdSO_4\,(0.016m) \mid Cd$$

وإن جهدي نصفي الخلية عند 25°C هما :



$$Ag \mid Ag^+ , -0.8\ V \qquad , \qquad Cd \mid Cd^{2+} , 4.0\ V$$

والمطلوب :

أ) كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

ب- حساب E_{cell} و E^o_{cell} عند 25°C

ج- إيجاد ثابت توازن عند 25°C لتفاعل الخلية الإجمالي

د - إذا كانت E^o_{cell} لا تتغير مع درجة الحرارة. فهل تصبح E_{cell} للخلية أعلاه أكبر أو أصغر أو لا تتغير عند 35°C .

(3) عندنا خلية التركيز التالية :

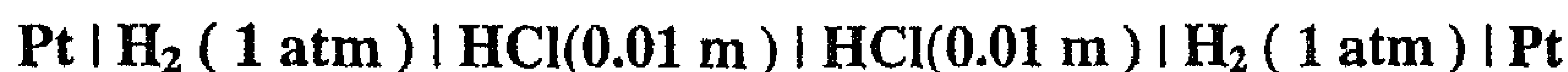


$$Pt \mid H_2\,(1\ atm) \mid 0.1\ m)\ H_2SO_4 \mid (0.2m)\ H_2SO_4 \mid H_2\,(1\ atm) \mid Pt$$

أ) كتابة تفاعلات القطبين والتغيرات جراء الانتقال وتفاعل الخلية الإجمالي .

ب) حساب E_{cell} إذا كان $t_$ تساوي 0.18 لمحلول H_2SO_4 (أهمل تأثيرات معامل الفعالية)

(4) عندنا الخلية التالية :


$Pt \mid H_2\ (1\ atm) \mid HCl(0.01\ m) \mid HCl(0.01\ m) \mid H_2\ (1\ atm) \mid Pt$

والمطلوب :

أ) بعد إهمال التأثيرات الانتقالية انظر فقط في تفاعلات القطبين واحسب القوة الدافعة الكهربائية المناظرة لها (الجواب: $E_{cell} = 0.0$) .

ب) ادخل التغييرات الناشئة من الانتقال واحسب القوة الدافعة الكهربائية العائدة بهذه التغيرات (أي حساب جهد التقاء السائل) أخذًا t_+ مسار 0.80 (ودرجة الحرارة هي 25°C) . (الجواب: 0.035V)

(5) من النواتج التالية عند درجة حرارة 25°C .

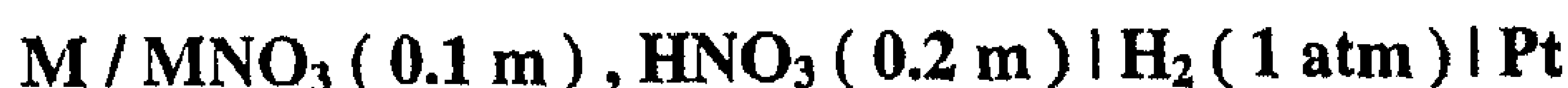
التفاعل	E^o_{cell}	$\frac{dE^o}{dE}$
$Cu = Cu^+ + e$	- 0.52	- 0.050
$2NH_3 + Cu = Cu(NH_3)^+_2$	0.11	- 0.003
$Cu = Cu^{2+} + 2e$	- 0.35	- 0.0035

أوجد ما يلي :

أ) ثابت توازن التفاعل $Cu + Cu^{2+} = 2Cu^+$

ب) قيم $\Delta G^o, \Delta S^o, \Delta H^o$ للتفاعل $2NH_3 + Cu^+ = Cu(NH_3)^+_2$ عند درجة حرارة 25°C.

(6) إن الأيون M^+ (لمعدن معين) يشكل مع النترات ملحًا ذائبًا ومع الكلوريد ملحًا شحيح الذوبان . والخلية التالية


$M / MNO_3\ (0.1\ m),\ HNO_3\ (0.2\ m) \mid H_2\ (1\ atm) \mid Pt$

تمتلك قوة دافعة كهربائية تساوي 0.5V – عند درجة حرارة 25°C وقد وجد عند إضافة كمية كافية من KCl الصلب لجعل محلول الخلي يحوي K^+ 0.25m (مع ترسب MCl) إن القوة الدافعة الكهربائية قد تغيرت وأصبحت 0.1V – عند درجة حرارة 25°C احسب K_{sp} لـ MCl (وأهمل تأثيرات معامل الفعالية)

الباب الرابع :

تطبيقات معادلة نيرنست

Application Of Nernst Equation

1- مقدمــة

2- ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال

3- حساب ثابت حاصل الإذابة من معادلة نرنست

4- حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب

5- حساب ثوابت الاستقرار

6- حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات التأكسدية الاختزالية

الجهود الفورمالية

الأسئلــة

الباب الرابع :

تطبيقات معادلة نيرنست
Application Of Nernst Equation

(1) مقدمـــة :

إن معادلة نيرنست التي اشتقت أصلاً من اعتبارات نظرية كانت تقريبًا بالصورة التالية :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \log Q$$

حيث **E** يشير إلى جهد القطب لخلية إذا ما قيس بالنسبة إلى قطب الهيدروجين في ظروف أخرى من تراكيز المتفاعلات تختلف عن الحالة القياسية و E^o تشير إلى جهد القطب القياسي أو الجهد القياسي لنصف التفاعل. وأن **R** هو ثابت الغازات العام (**8.314** فولت كولوم / كلفن مول) و **T** درجة الحرارة المطلقة و **F** يشير إلى الفارادي (**96543** كولوم) و **n** عدد الالكترونات المكتسبة بواسطة الضروب المتأكسدة لتتحول إلى ضروب مختزلة (بفتح الزاء). وتمثل **Q** العلاقة بين تراكيز المتفاعلات **Reactants** والنواتج **Products** لنصف تفاعل في حالة إتزان عادي . ويعبر عنها بالمول / لتر بالضبط كما هو الحال في ثابت الاتزان .

لقد أخذ العلماء العلاقة $\frac{RT}{F}$ عند درجة 25^o م كمقدار ثابت هو **0.059** وقد كيفوا مصطلحًا لكتابة **Q** بحيث تكون الضروب المتأكسدة في البسط ولذا فإن معادلة نيرنست المحورة بالنسبة لهذه الضروب تكتب بالصيغة التالية :

$$E = E^o + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX]}{[Red]} \qquad ...... (1)$$

حيث أن [OX] هو التركيز المولاري للضروب المتأكسدة في نصف التفاعل و [Red] هو التركيز المولاري للضروب التي في حالة الاختزال .

وفي الحقيقة يجب أن نكتب النشاطية بدلاً من التركيز المولاري، ولما كان تعيين النشاطيات مباشرة أمر صعب ، فإنها يمكن تعويضها بالتراكيز المولارية، حيث أن الخطأ الناجم من هذه الحالة ليس بذي أهمية كبيرة خصوصًا في حالة المحاليل التي نتعامل بها في التحليل الكمي الاعتيادي . ويمكن أن نختار الشكل التالي لكتابة المعادلة وذلك بجعل حالة الاختزال في البسط، وفي هذه الحالة تبدل العلامة بعد E^o إلى العلاقة السالبة كما يلي :

$$E = E^o - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red]}{[OX]} \qquad ...... (2)$$

كما أن أي شكل من أشكال كتابة المعادلة ملائم طالما كان الطالب منسجمًا في تفهمه للوضع الذي يقوم عليه تتبع العلامات الاصطلاحية. ولذا فلا غرابة إذا ما وجدت أن الإشارة بعد E^o قد تكون مرة موجبة ومرة سالبة.

وكما جاء في المعادلتين أعلاه فإنهما لا يحتويان على تراكيز الضروب الأخرى في الأيونات المحيطة بظروف التفاعل مثل H^+ والتي قد تشترك في التفاعل، ولذا فإن هذه التراكيز يجب إدخالها في المعادلتين، إذا ما كانت مشتركة في نصف التفاعل التام كما هو مقرر بواسطة معادلة الاتزان المتوازنة. ونلاحظ من المعادلة أنه إذا ما تساوت تراكيز الضروب المتأكسدة والمختزلة فإن قيمة $E = E^o$ أي جهد الاختزال القياسي ، ويتبع من هذا التعبير أنه مثلاً، إذا حدث تبدل يساوي إلى عشر مرات في نسبة تراكيز المؤكسدات إلى المختزلات فإنه ينتج تبدل في جهد المنظومة يساوي إلى $\frac{0.0591}{n}$.

(2) ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال :

Equilibrium Constants Of Redox Reaction :

يمكن كتابة المعادلة العامة لقطب التأكسد والاختزال كما يلي :



$$pA + qB + rC .... \rightleftharpoons sX + tY + uZ + ...$$

ويكتب جهد التفاعل كما يلي :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ In \ \frac{a_A^p \cdot a_B^q \cdot a_C^r}{a_X^s \cdot a_Y^t \cdot a_Z^u}$$

حيث تشير a إلى النشاطات، و n إلى عدد الالكترونات المشتركة في التفاعل التأكسدي الاختزالي . ويختزل هذا التعبير إلى الشكل التالي في درجة 25^o م (حيث يعوض عن النشاطيات بالتراكيز ليمكن إجراء التطبيقات في الحالة العادية) .

$$E = E^o + \frac{0.0591}{n} \log \frac{C_A^p \cdot C_B^q \cdot C_C^r}{C_X^s \cdot C_Y^t \cdot C_Z^u}$$

ويمكن بالطبع حساب تأثير تغير تراكيز بعض مكونات المنظومة باستعمال المعادلة الأخيرة لنأخذ مثال تفاعل البرمنجنات عند درجة 25^o م .

$$E = E^o + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

ويعتبر تركيز الماء كمية ثابتة نظرًا لأن التفاعل يحدث في محاليل مخففة وإن تركيز الماء لا يتبدل بصورة كبيرة كنتيجة للتفاعل، فلذا يمكن كتابة المعادلة كما يلي :

$$E = E^o \ \frac{0.0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \quad \frac{0.0591}{5} \log \ [H^+]^8$$

إن هذه المعادلة تمكننا من حساب تأثير التبديل في النسبة $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$ عند أي من تراكيز

الهيدروجين إذا ما بقيت العوامل الأخرى ثابتة . وفي التفاعل التالي (عند درجة 25° م)



$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O$$

$$E = E^o + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[H_3AsO_4][H^+]^2}{[H_3AsO_3]}$$

$$E = E^o + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[H_3AsO_4]}{[H_3AsO_3]} + \frac{0.059}{2} \log [H^+]^2$$

ونحن الآن في وضع يمكننا من حساب ثوابت الاتزان للتفاعلات التأكسدية والاختزالية، وتقدير ما إذا كان مثل هذه التفاعلات صالحة للتطبيق في التحليل الكمي. فلنأخذ التفاعل البسيط التالي :-



$$Cl_2 + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Cl^- + 2Fe^{3+}$$

صيغة ثابت الاتزان هي :

$$K = \frac{[Cl^-]^2 [Fe^{3+}]^2}{[Cl_2][Fe^{2+}]^2}$$

يمكن اعتبار التفاعل كأنه يجري في خلية فولتائية وأن نصفي التفاعل هما منظومة $2Cl^-$ و Cl_2 ومنظومة Fe^{2+} , Fe^{3+} . ويسمح للتفاعل بأن يجرى إلى حالة الاتزان وإن الفولتية الكلية أو القوة الدافعة الكهربائية .E.M.F للخلية ستكون صفرًا ، أي أن جهدي القطبين سيكونان متساويين: $E_1 = E_2$ أي أن :

$$E^o_{Cl2}, 2Cl^- + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} = E^o_{Fe3+}, Fe^{2+} + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Cl^{3+}]}{[Cl^{2+}]}$$

ومن جدول الجهود القياسية عندنا قيمة :

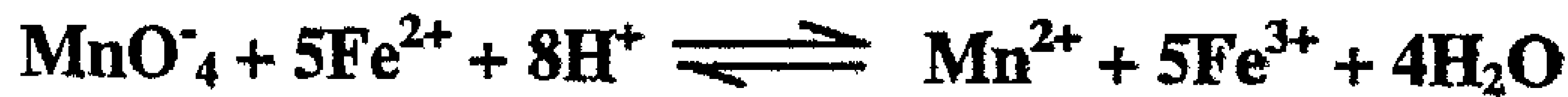
E_{Fe3+} , Fe^{2+} = 0.75 فولت $\qquad$ E^o_{Cl2} , $2Cl^-$ = 1.36 فولت

وعليـــه :

$$\text{Log} = \frac{[Fe^{3+}]^2 \times [Cl^-]^2}{[Fe^{2+}]^2[Cl_2]} = \frac{0.61}{0.02965} \quad \log K$$

$$= 20.67 = \log K \qquad \therefore K = 4.7 \times 10^{20}$$

إن القيمة العالية لثابت الاتزان تـشير إلى أن التفاعـل سيجري مـن اليسار إلى اليمـين بصورة تامة، أي أن ملح الحديد الثنائي سيتأكسد كليًا بواسطة الكلـور .لنأخـذ الآن تفـاعلاً أكثر تعقيدًا كالتفاعل التالي :



$$MnO^-_4 + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

يحسب ثابت التوازن مما يلي :

$$K = \frac{[Mn^{2+}]^2 \times [Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$$

وبحذف الحد $4H_2O$ ، نظرًا لأن التفاعل يجـري في محلـول مخفـف، حيـث يفـترض أن تركيز الماء يبقى ثابتًا .

يمكن فصل التفاعل التام إلى تفاعلات نصفي خلية متطابقة مع التفاعلات الجزئية التالية :



$$MnO^-_4 + 8H^+ + 5_e- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \text{...... (1)}$$



$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad \text{...... (2)}$$

للمعادلة الأولى، باعتبارها قطبًا تأكسديًا اختزاليًا يكون جهده في هذه الظروف

$$E = E^o + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1.52 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

ويمكن ضرب المعادلة رقم (2) بالعدد 5 لغرض موازنة المعادلة (1) كهربائيًا فيكون لدينا :



$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + 5e^-$$

ولهذا التفاعل باعتباره قطبًا تأكسديًا – اختزاليًا تكون

$$E = E^o + \frac{0.059}{5} \log \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5} = 0.77 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5}$$

وبربط القطبين في خلية، ستكون القوة الدافعة الكهربائية لها عند الوصول إلى حالة الإتزان صفرًا .

$$1.52 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

أي أن :

$$= 0.77 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5}$$

أو أن :

$$= 3 \times 10^{63} \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5} \log$$

إن هذه النتيجة تدل بوضوح على أن التفاعل يجري نحو التمام وأن حساب التركيز المتخلف (أي غير المؤكسد) من Fe (II) يمكن إجراؤه في حالة خاصة فلنفرض إننا قد سححنا 10 سم^3 من محلول البرمنغنات الذي تركيزه 0.1N مقابل محلول $0.1NFe^{2+}$ بوجود تركيز مولاري لأيون الهيدروجين، ولنفرض أن حجم المحلول عند نقطة التكافؤ هو 100 سم^3 وعندئذ يكون $[Fe^{3+}] = 0.01N$ وذلك لعلمنا بأن التفاعل يكون تامًا $[Mn^{2+}] = 1/5$ $\times [Fe^{3+}] = 0.002N$ ، $[Fe^{2+}] = X$

ولنفرض أي الزيادة النازلة من محلول البرمنجنات عند نقطة النهاية هي قطرة واحدة أي 0.05 سم^3 وتركيزها يكون :

$$10^{-5} \times 5 = \frac{0.1 \times 0.05}{100} = [MnO_4^-]$$

وبتعويض هذه القيم في المعادلة نحصل على :

$$K = \frac{(2\times10^{-3})\times(1\times10^{-2})^5}{(5\times10^{-5}).\,X^2\,.1^8} = 3\times10^{63} \qquad \therefore\ X = [Fe^{2+}] = 5\times10^{-15}\ \ N$$

وهذا التركيز غير المتأكسد من Fe^{2+} هو مقدار صغير مهمل .

إن الحكم من هذه القيم على إتمام التفاعل وجريانه بصورة تامة إلى جهة اليمين واعتباره تفاعلاً كميًا نافعًا يكون غير كافي إلا إذا درس تأثير العوامل الأخرى مثل درجة الحرارة، وتغير الـ pH وتراكيز المتفاعلات ووجود عامل مساعد. مثلاً نستطيع القول من الحسابات النظرية أن البرمنجنات البوتاسيوم يؤكسد حامض الأوكزاليك كليًا في محاليله المائية. ولكن وجد أن هذا التفاعل بطيء جدًا في درجات الحرارة العادية، ولكنه أكثر سرعة في درجة 80م وتزداد سرعة التفاعل كذلك بوجود قليل من أيون المنجنيز الثنائي الذي يؤثر كعامل مساعد . ومن الأفضل أن نكتب الصيغة العامة لحساب ثابت التوازن للتفاعل التاكسدي الاختزالي وذلك كالتالي :



$$aOx_1 + bRed_{11} \rightleftharpoons bOx_{11} + aRed_1$$

والتفاعل الكامل مؤلف من قطب تأكسد واختزال . bOx_{11} . $bRed_{11}$, aOx_1 . $bRed_1$ مرتبطين معًا في خلية. فعند التوازن يكون جهد القطبين متساويين .

$$E_1 = E^o{}_1 + \frac{0.0591}{n}\ \log\ \frac{[OX_I]^a}{[Red_I]^a}\ ,\ E_2 = E^o{}_2 + \frac{0.0591}{n}\ \log\ \frac{[OX_{II}]^b}{[Red_{II}]^b}$$

وفي حالة الاتزان $E_1 = E_2$

إذن :

$$E^o{}_1 + \frac{0.0591}{n}\ \log\ \frac{[OX_I]^a}{[Red_I]^a} = E_2\ \frac{0.0591}{n}\ \log\ \frac{[OX_{II}]^b}{[Red_{II}]^b}$$

أو أن :

$$\log \frac{[OX_{II}]^b \times [Red_I]^a}{[Red_{II}]^b \times [OX_I]^a} = \log K \qquad = \frac{0.0591}{n}(E^o_1 - E^o_2)$$

$$\frac{n \Delta E^o}{0.0591} = \log K \qquad \Delta E^o = \frac{0.0591}{n} = \log K$$

إن هذه المعادلة يمكن استعمالها لحساب ثابت اتزان أي تفاعل تأكسدي – اختزالي بشرط أن يكون الجهدان القياسان E^o_1 و E^o_2 معروفين .

ومن قيمة K المحسوبة يمكن معرفة مدى صلاحية هذا التفاعل لأغراض التحليل الكمي ويمكن أن نبين حالاً بأن التراكيز عند نقطة التكافؤ عندما تتفاعل كميتان متكافئتان من المادتين OX_I و Red_{II} يمكن معرفتها من العلاقة :

$$\frac{[Red_I]}{[OX_I]} = \frac{[OX_{II}]}{[Red_{II}]}$$

وهذا التعبير يمكننا من حساب التركيز المضبوط عند نقطة التكافؤ لأي تفاعل تأكسدي اختزالي من النوع العام المذكور في أعلاه، ومن ثم يمكننا من الحكم على صلاحية التصحيح لأغراض التحليل الكمي .

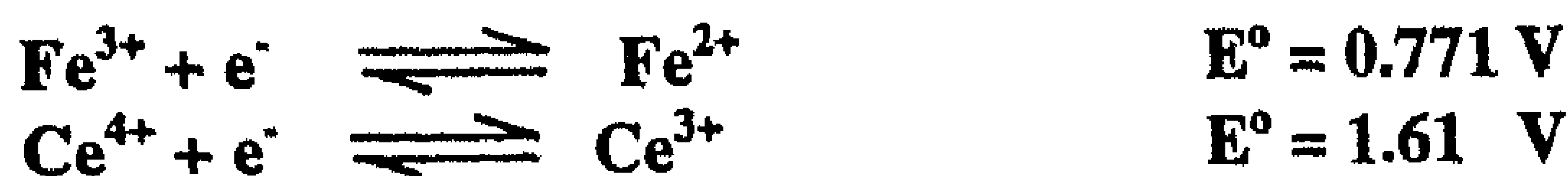
مثـــال (1) :

احسب K_E للتفاعل :



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

أن نصفي التفاعل هما :



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^o = 0.771\ V$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^o = 1.61\ \ V$$

الحـــل :

في نصفي التفاعل هذين المأخوذين من المعادلة الكلية يكون n = 1

وبالتعويض عن قيم E^o وقيمة n في المعادلة :

$$\therefore \log K_E = \frac{(E_1^o - E_2^o)}{0.0591} \qquad \log K_E = \frac{161 - 0.771}{0.0591} = 14.2$$

$$K_E = 10^{1402} = 1.58 \times 10^{14} = \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]}$$

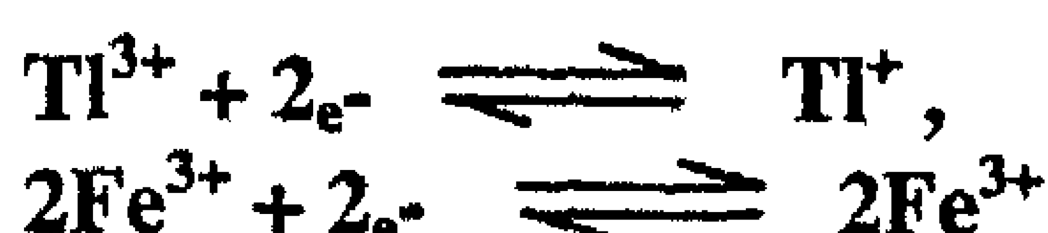
مثـــال (2) :

احسب K_E للتفاعل



$$Tl^{3+} + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^{+} + 2Fe^{3+}$$

نصفي التفاعل هما :



$$Tl^{3+} + 2_{e^-} \rightleftharpoons Tl^{+}, \qquad E^o = 1.25\ V$$

$$2Fe^{3+} + 2_{e^-} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} \qquad E^o = 0.771\ V$$

$$n = 2$$

الحـــل :

$$\log K_E = \frac{1.25 - 0.771}{\frac{0.059}{2}} = 15.97 \qquad \therefore K_E = 9.33 \times 10^{15}$$

مثـــال (3) :

احسب K_E عند $pH = 7$ للتفاعل :



$$I_3^- + AsO_3^{3-} + H_2O \rightleftharpoons 3I^- + AsO_4^{3-} + 2H^+$$

نصفي التفاعل هما



$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H_2O \qquad E^o = 0.559\ V$$



$$I^-_3 + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^o = 0.536\ V$$

الحـــل :

قبل تطبيق القانون لحساب ثابت الاتزان، تحسب قيمة E للتفاعل الأول بوجـود أيـون الهيدروجين .

$$E = E^o + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[AsO_4^-][H^+]^2}{[AsO_3^-]}$$

وبافتراض أن نشاطية $[AsO_4^{3-}]$ و $[AsO_3^{3-}]$ غير متغيرة في 1.OM من كل منهما وبالتعويض عن قيمة $[H^+] = 10^{-7}$

$$E = E^o + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[AsO_4^{3-}][10^{-7}]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

$$E = 0.559 + 0.030 \log 10^{-14} \quad , \quad E = 0.559 + 0.03 \times 14 \quad , \quad E = 0.139 \text{ v}$$

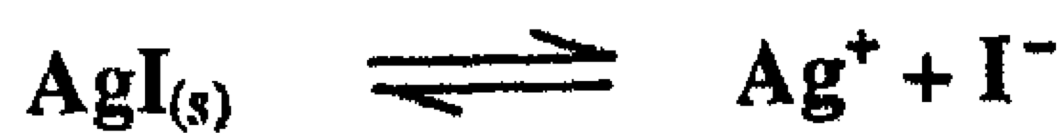
إن هذه القيمة تعبر عن جهد القطب لـ AsO_3^{3-} و AsO_4^{3-} تحت هذه الظروف من الـ pH أي أنها تكون بمثابة الجهد القياسي له في هذه الظروف، ولذا يمكننا التعويض بهذه القيمة في الصيغة العامة لحساب ثابت الاتزان .

$$\log K_E = \frac{(0.536 - 0.139)_2}{0.05} = 13.23 \qquad \therefore \quad K_E = 1.7 \times 10^{13}$$

(3) حساب ثابت حاصل الإذابة من معادلة نرنست

Calculations of Solubility Product Constant

يمكن حساب ثابت حاصل الإذابة لبعض الأملاح الشحيحة الذوبان بتطبيق معادلة نيرنست واحد الأمثلة الممتازة لهذه الحسابات هو حساب K_{sp} لهاليدات الفضة مثل AgCl و AgBr و AgI فمثلاً لـ AgI يكون تفاعل التوازن الذي يطبق عليه Ksp كما يلي :



$$AgI_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$$

حيث يوجد نصف تفاعل :



$$AgI_{(s)}\ e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + I^- \qquad E^o = {}^-0.151 \text{ V}$$



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} \qquad E^o = {}^+0.7991 \text{ V}$$

وبكتابة المعادلة الثانية بالعكس وإضافتها إلى الأولى نحصل على المعادلة التوازنية الكلية لمحلول مشبع من AgI .

وبتطبيق المعادلة العامة لحساب ثابت الإتزان المشتقة من معادلة نرنست :

$$\log Ksp = \frac{-0.151 - 0.7991}{0.059} \qquad \log Ksp = 16.103 \frac{-0.9501}{0.059}$$

$$= 0.897 - 17 \qquad \therefore Ksp = 7.95 \times 10^{-17}$$

إن قيم Ksp في مختلف المصادر لـ AgI تقع بين 8.5×10^{-17} و 1.4×10^{-16} فإذا ما كان التعويض في المعادلة بطرح 0.151 – من 0.7991 عندئذ :

$$\log Ksp = \frac{0.7991 - (-0.151)}{0.059} = 16.103.$$

وإن Ksp المحسوب 1.27×10^{16} هو معكوس القيمة المذكورة في أعلاه، وإن ثابت حاصل الإذابة لمعادلة التوازن الإذابي يجب أن تكتب بصورة معكوسة .



$$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI_{(s)}$$

ورغم أنه ليس مألوفًا لدينا أن نستعمل Ksp للتفاعل المعكوس، فإن مقلوب العدد هو تامًا بقدر ثابت حاصل ضرب الإذابة نفسه وإن معادلة تفاعل التوازن يمكن أن نكتبها بأي اتجاه كان كما يشير إلى ذلك استعمال السهمين المتعاكسين في الاتجاه .

(4) حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب

Calculation Of the effect Of Coordination Compound Formation On the Elrctrod Potential Value :

تعتبر قيمة E لتوازن نصف تفاعل مقياسًا للقدرة التأكسدية أو الاختزالية للمتفاعلات، لأن تراكيز المتفاعلات تؤثر على قيمة E لأنصاف التفاعلات لأنها تؤثر على التراكيز الحقيقة للمتفاعلات فمثلاً تحت الظروف القياسية تكون قيمة E^o لنصف التفاعل Ag و Ag^+ حوالي 0.799 فولت .

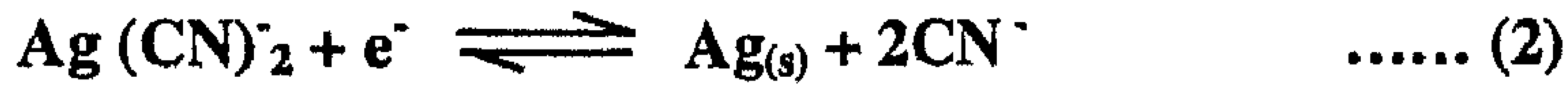
فنجد في محلول عند حالة الظروف القياسية ، وفي نفس الوقت يحتوي على 1.0 مولاري

من الأمونيا ($1.0M\ NH_3$)، ينخفض التركيز الحقيقي لأيون الفضة لدرجة كبيرة بسبب تكون المعقد الأمونياكي للفضة $Ag\ (NH_3)^+_2$ وهو مركب تناسقي ، وأن نصف التفاعل يكتب عندئذ كما يلي :



$$Ag\,(NH_3)^+_2 + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + 2NH_3 \qquad ......\ (1)$$

وقيمة E^o لهذا التفاعل هي **0.373** فولت. وفي الواقع ينخفض التركيز الفعال لأيون الفضة Ag^+ القليلة الباقية في المحلول هي أضعف بكثير من عددها الذي كان موجودًا قبل إضافة NH_3 وان تأثير أيون السيانيد CN^- على تغير قيمة E^o لنصف التفاعل Ag و Ag^+ يكون أكثر وضوحًا من السابق. حيث يكون أيون السيانيد معقدًا مع أيون الفضة من المعقد الذي يكونه مع الأمونيا ومعادلة الاتزان لهذا التفاعل هي :



$$Ag\,(CN)^-_2 + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + 2CN^- \qquad ......\ (2)$$

فبوجود تركيز **1M** من أيون السيانيد في المحلول ($CN^- = 1.0M$) تكون قيمة E^o مساوية إلى **0.3 -** وإن العلامة السالبة لقيمة E^o بوجود محلول $0.1M\ CN^-$. يدل على أن فلز الفضة عامل مؤكسد أقوى من H_2، أي أنه أكثر فعالية، من H_2 ويتمكن من اختزال H^+ إلى H_2، تمامًا مثل فعل **Zn** أو **Fe** أو أي فلزات فعالة أخرى في المحاليل الحامضية.

ومن المحتمل أن تؤدي المعادلتان (1) و (2) السالفتان إلى سوء فهم ، فهما يدلان على أن توازنات نصف التفاعل هي بين فلز الفضة **Ag** واللجند من جهة ، والمركب التناسقي من جهة أخرى. وفي الواقع لا يشترك غالبًا وعلى التأكيد في نصف التفاعل إطلاقًا أن نصف التفاعل هو نفسه في كلا الحالتين وهو ليس إلا الاتزان التالي :



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$$

وقيمة **E** له تساوي إلى **0.799** فولت عدا أن الاتزان قد انحرف بعيدًا إلى اليسار بإزاحة Ag^+ من المحلول لسبب تكون المركبات التناسقية وبكلمة أخرى تكون قيم E^o للتفاعلات المذكورة في المعادلتين (1) و (2) مختلفة عن **0.779** فولت فقط بسبب انخفاض المقدار الحقيقي

لتركيز أيون الفضة $[Ag^+]$ وكلما كانت قيمة E^o أقل كلما كان تركيز Ag^+ أصغر.

وبنتيجة ذلك كلما كان تركيز Ag^+ أصغر بوجود العضائد كلما كان المركب التناسقي أكثر استقرارًا . وهكذا توجد علاقة بين قيم E المقاسة في محاليل تحتوي على عضائد (Ligands) وأيونات مركزية وبين ثوابت التكوين أو ثوابت الاستقرار للمركبات التناسقية .

(5) حساب ثوابت الاستقرار Calculations Of Stability Constants :

لقد ذكرنا بأن قيمة E^o لتوازن نصف التفاعل المذكور في المعادلتين (1) و (2) هي **0.373** فولت. لنفترض بأن هذه الـ E^o هي حقًا E مقاسة عندما لا يكون $[Ag^+]$ مساويًا إلى **1.0 M** في النشاطية ولكن أقل مقدارًا. لنفترض أبعد من هذا أنه إذا كان الـ $[Ag^+]$ يساوي إلى **1.0 M** فإن قيمة E^o هي **0.799** فولت. عندئذ نستطيع أن نحسب التركيز الحقيقي لـ Ag^+ في المحلول بالتعويض في معادلة نرنست لنصف التفاعل :

$$0.373 = 0.799 + 0.059 \log \frac{[Ag^+]}{[Ag]}$$

حيث أن **1.0 M = [Ag]** من التعريف إذن :

$$\log [Ag^+] = \frac{0.373 - 0.799}{0.059} \qquad \log [Ag^+] = \frac{-0.426}{0.059} \qquad = -7.2$$

$$\log [Ag^+] = 0.8 - 8 \qquad\qquad [Ag^+] = 6.3 \times 10^{-8}\ M$$

ونستطيع أن نعتبر أن الأمونيا قد خفضت تركيز $[Ag^+]$ إلى 6.3×10^{-8} بتكوين المركب المعقد الذي يحتمل أن يكون $Ag(NH_3)_2^+$ أن معادلة تكوين $Ag(NH_3)_2^+$ هي :



$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

والتي يكتب لها ثابت الاتزان K كما يلي :

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

فـإذا مـا كـان $[Ag^+] = 1.0\ M$ قبـل إضـافة الأمونيـا إلى المحلـول وأن قيمـة $[Ag^+] = 6.3 \times 10^{-8}\ M$ بعد إضافة الأمونيا فإن معظم الـ Ag^+ يكون قـد تحـول إلى $Ag\ (NH_3)^+_2$ ويمكن اعتبار $[Ag\ (NH_3)^+_2] = 1.0\ M$ يمكـن جعـل $[NH_3]$ مـساويًا إلى $1.0\ M$ بإضافة 3 مولات من NH_3 لكل مول من Ag^+ حيث يتفاعل 2 مول من الأمونيا مع كل مول من الـ Ag^+ .

وبذا يتناسق كل 2 مول من الأمونيا مع المول الواحد الموجود في المحلـول مـن الــ Ag^+ ويترك وفرة مقدارها 1 مول من الأمونيا في اللتر من المحلول في حالـة تـوازن مـع الـضروب الأخرى . وبالتعويض عن هذه التراكيز في معادلـة الــ K نـستطيع أن نحـسب قيمـة ثابـت الاستقرار للمعقد $Ag\ (NH_3)^+_2$ هكذا :

$$K = \frac{1}{6.3 \times 10^{-8} \times 1^2} = \frac{1}{6.3 \times 10^{-8}} = 1.6 \times 10^7$$

وإن ثابت عدم الاستقرار K_{inst} هو بالطبع معكوس المقدار 1.6×10^7 أو يـساوي إلى 6.8×10^{-8}. إن هذه أحدى الطرق لقياس وحساب ثوابـت الاسـتقرارية المرتبـة في جـداول خاصة مذكورة في الكتب المعينـة بهـا . ويمكـن حـساب K لــ $Ag\ (CN)^-_2$ بالـضبط بـنفس الطريقة التي ذكرت لـ $Ag\ (NH_3)^+_2$.

مثـــال (4) :

أحسب E لقطب فضة مغمور في محلول مكون من $0.02M\ Ag(CN^-_2)$ و $0.05M\ CN^-$ علمًا بأن $E^o = 0.31$ فولت للاتزان .



$$Ag\ (CN)^-_2 + e \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

الحـــل :

إن معادلة نرنست لنصف التفاعل هذا هي :

$$E = -\ 0.31 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ag(CN)^-_2]}{[CN\ \ ]^2[Ag^+]}$$

حيث $[Ag^+] = 1.00$ لأنه في الحالة القياسية وأن :

$$0.02\ M = [Ag(CN)_2^-] \quad , \quad 0.05\ M = [CN^-]$$

فالمعادلة تصبح: $E = -0.31 + 0.059 \log \frac{0.02}{(0.05)^2} = -0.31 + 0.059 \log 8$

$$= -0.31 + 0.059 \times 0.3031 = -0.31 + 0.053 = 0.26\ Volt$$

مثـــال (5) :

أحسب E لقطب مغمور في محلول مكون من 0.02 F KCN و $0.008F\ AgNO_3$.

الحـــل :

نفترض أن كل Ag^+ تحول علميًا إلى $Ag(CN)_2^-$ وعليه فإن $[Ag(CN)_2^-] = 0.008\ M$ وإن

$$[CN^-] = 0.02 - 2 \times (0.008) = 0.004\ M$$

$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2$$



0.008 المتفاعل 0.008 × 2 0.008

المتبقي (0.02 – 2 × 0.008)

ولما كان $K_{st}Ag(CN)_2 = 6 \times 10^{20}$ فإنه يمكن الافتراض باطمئنان أن معظم الـــ CN^- قد استعمل في تكوين $Ag(CN)_2^-$ حيث يتبقى منه أثر ضئيل في حالة إتزان مع الضروب الأخرى في المحلول .

نستطيع أن نخمن أن $[Ag(CN)_2^-]$ يكون 0.01 وتقريبًا نصف كمية الـ CN^- الفورمالية. وعليه فإن الـ $[CN^-]$ يكون صغيرًا جدًا وأن الـ $[Ag^+]$ حوالي 0.005 مول باللتر لأنه يوجد حوالي 0.005 مول باللتر من Ag^+ أكثر من الذي يرتبط بالـ CN^- المجهز بمعادلة نيرنست .

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} \qquad E^o = 0.779$$



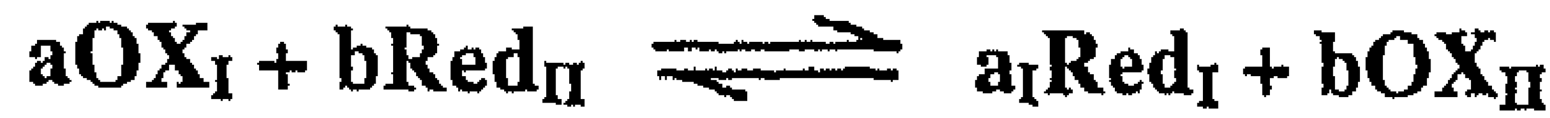
وبالتعويض في معادلة نرنست

$E = 0.799 + 0.059 \log 0.005 \qquad = 0.799 + 0.059 \log 5 \times 10^{-3}$

$E = 0.799 + 0.059\ (0.699-3) \qquad = 0.799 + 0.059 \times (-0.301)$

$E = 0.799 - 0.16 \qquad = 0.763\ V$

ولمعرفة درجة اكتمال التفاعل :

$aOX_I + bRed_{II}$  $a_IRed_I + bOX_{II}$

فإن نقطة التكافؤ يمكن تعيينها بحساب النسبة OX_{II} إلى Red_{II} عند نقطة التكـافؤ. إن التفاعل المذكور يبين بأن المواد تتفاعل معًا بنسبة $\frac{a}{b}$

عند نقطة التكافؤ أو :

$$\frac{[OX_I]}{[Red_{II}]} = \frac{a}{b} = \frac{[Red_I]}{[OX_{II}]}$$

أو أن :

$$\frac{[Red_I]}{[OX_I]} = \frac{[OX_{II}]}{[Red_{II}]}$$

وبالتعويض عن ذلك في معادلة ثابت التوازن للتفاعل وهي :

$$K = \frac{[Red_I]^a}{[OX_I]^a} \quad \text{أو} \quad \frac{[OX_{II}]^b}{[Red_{II}]^b}$$

يصبح كما يلي :

$$K' = \frac{[Red_I]^{a+b}}{[OX_I]} = \frac{[OX_{II}]^{a+b}}{[Red_{II}]}$$

$$\frac{[Red_I]}{[OX_{II}]} = \frac{[OX_{II}]}{[Red_{II}]} = K^{1/a+b}$$

عند نقطة التكافؤ :

$$E_{ep} = E_1 + E_2$$

$$E_{ep} = E_1 = E^o_1 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[OX_I]^a}{[Red_I]^a}$$

$$E_{ep} = E_2 = E^o_2 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[OX_{II}]^b}{[Red_{II}]^b} = E^o_1 + \frac{0.0591 \times a}{n} \log \frac{[OX_I]}{[Red_I]}$$

$$= E^{o}_{2} + \frac{0.0591 \times b}{n} \log \frac{[OX_{II}]}{[Red_{II}]}$$

$$a E_{ep} = a E^{o}_{2} + \log \frac{0.0591\ ab}{n} \log \frac{[OX_{II}]}{[Red_{II}]}$$

$$bE_{ep} = bE^{o}_{1} + \frac{0.0591\ ab}{n} \log \frac{[OX_{I}]}{[Red_{I}]}$$

ولما كانت المواد تتفاعل معًا بنسبة a/b عند نقطة التكافؤ يكون :

$$\frac{[OX_{I}]}{[Red_{I}]} = \frac{[Red_{II}]}{[OX_{II}]} \quad , \quad \frac{[OX_{I}]}{[Red_{I}]} = \frac{[Red_{II}]}{[OX_{II}]} = 1$$

أو أن $(a + b) E_{ep} = bE^{o}_{1} + a E^{o}_{2}$ ، $E_{ep} = \frac{a E^{o}_{2} + b E^{o}_{1}}{a + b}$

(6) حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات التأكسدية الاختزالية :

Calculation of Equivalence point of Redox Reaction :

إذا المعادلة العامة التالية :



$$aOX_{1} + bRed_{11} \rightleftharpoons a\ Red_{1} + bOX_{2}$$

حيث a و b هي المعادلات الكمية لنصفي التفاعل. وإذا كان لنصفي التفاعل الجهود التأكسدية E^{o}_{1} و E^{o}_{2} فإن جهد نقطة التكافؤ Eep تكون :

$$Eep = \frac{a E^{o}_{2} + b E^{o}_{1}}{a + b}$$

لنأخذ التفاعل التأكسدي الاختزالي : $Fe^{++} - Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$

أن نصفا التفاعل هما :-



$Fe^{++} - Ie- \rightarrow Fe^{3+}$ $\qquad E^{o}_{1} = 0.771$



$Ce^{4+} + Ie- \rightarrow Ce^{3+}$ $\qquad E^{o}_{2} = 1.16$

ومن معادلتي التفاعل نجد أن قيمة كل من a و b تساوي واحدًا وعليه يكون :

$$Eep = \frac{a\,E^{\circ}_{2} + b\,E^{\circ}_{1}}{a + b} = \frac{1\times\ 0.771\ +\ 1\ \times\ 1.61}{1\ +\ 1} = 1.19 \text{ فولت}$$

مثـــال (6) :

ما هو جهد التكافؤ للتفاعل التأكسدي الاختزالي التالي :



$$MnO^{-}_{4} + 5Fe^{++} + 8H^{+} \rightarrow Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O \qquad 1M = [H^{+}]$$

الحـــل :



$$Fe^{++} - 1e^{-} \rightleftharpoons Fe^{3+} \qquad ......\ (1)$$

$$E^{o}_{2} = 0.771 \text{ Volt}$$



$$MnO^{-}_{4} + 8H^{+} + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad ......\ (2)$$

$$E^{o}_{1} = 1.51$$

$$E = \frac{a\,E^{\circ}_{2} + b\,E^{\circ}_{1}}{a + b} \qquad ......\ (3)$$

عند نقطة التكافؤ يكون مقدار التركيز المولاري لأيون الحديدوز Fe^{++} خمسة أضعاف التركيز المولاري لـ MnO^{-}_{4} .

وعليه يكون :

$[Fe^{++}] = 5\,[MnO^{-}_{4}]$ عند نقطة التكافؤ .

$[Fe^{+++}] = 5\,[Mn^{++}]$ $b = 5$, $a = 1$ ومنه

وعليه استنادًا إلى المعادلة (3) يكون :

$$E_EP = \frac{a\,E^{\circ}_{2} + b\,E^{\circ}_{1}}{a + b} \qquad E_EP = 1.38$$

مثـــال (7) :

ما هو جهد نقطة التكافؤ للتفاعل التأكسدي الاختزالي التالي :



$$Cr_2O^{2-}_7 + 6Fe^{++} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{+++} + 7H_2O$$

$1M = [H^+]$, $E^o_2 = 0.771$, $E^o_1 = 1.36$

الحــــل :

عند نقطة التكافؤ $6\,[Fe^{++}] = [Cr_2O^{2-}_7]$

$$E_EP = \frac{a\,E^o_2 + b\,E^o_1}{a + b} \qquad \therefore\ a = 1 \ ، \ b = 6$$

$$E_EP = \frac{0.771 + 6 \times 1.36}{1 + 6} \qquad E_EP = 1.28$$

الجهود الفورمالية : Formal Ptential :

إتفق علي أن نعوض بالتراكيز المولارية عن نشاطية الالكتروليت الذائب ، وإن هذا الافتراض قد يؤدي أحيانًا إلى خطأ كبير خصوصًا في تلك المحاليل التي تحتوي على تراكيز عالية لأيونات ذوات شحنة عالية مثلاً أننا نعبر عن جهد المزدوج التأكسدي الاختزالي سيريك/ سيروزي $Ce\ IV\ Ce^{3+}$ باستعمال معادلة Nernst :

$$E = E^o - 0.059 \log \frac{[\ Ce^{3+}\ ]}{[\ Ce^{4+}\ ]}$$

ويظهر من المعادلة بأن الجهد لا يعتمد على طبيعة وتركيز الالكتروليتات الأخرى في المحلول. وفي الواقع وجد أن قيمة E^o تتغير من 1.23 = فولت في محلول 1M HCL إلى 1.7 + فولت في المحلول $1M\ HClO_4$ وتتغير أيضًا بالنسبة لكل تركيز من تراكيز الحامض ولقد وجد نفس التأثير مع أنظمة كثيرة أخرى .

إن جهد منظومة الحديديك – حديدوز هو 0.077 فولت في محلول 1M HCL و 0.732 V

فولت في محلول $1M\ HClO_4$. ويوجد سببان لهذا أولهما أن معـاملات النـشاطية للأيونـات البسيطة (غير المعقدة) تتغير بتغير تركيز الالكتروليت في المحلول ولذا فإنـه يجـب علينـا أن نكتب المعادلة السالفة الذكر كما يلي :

$$E = E^o - 0.059 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}} \qquad = E^o - 0.059 \log \frac{\gamma\ [Ce^{3+}]\, Ce^{3+}}{\gamma\ [Ce^{4+}]\, Ce^{4+}}$$

أو

$$= E^o - 0.059 \log \frac{\gamma\ Ce^{3+}}{\gamma\ Ce^{4+}} - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

و

$$E = E^o_r - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

و E^o_r هي عبارة عن E^o عند وحدة التراكيـز للأيونـات غـير المعقـدة وتـسمى بالجهـد الفورمالي للمزدوج التأكسدي الاختزالي يتغير الجهد الفورُمالي بتغير القوة الأيونية للمحلول وذلك لأن الأخير يؤثر على معاملات النشاطية وهو يتضمن أيضًا أي جهـد يعـود للوصـلة السائلة بين نصفي التفاعل. والسبب الثاني لهذا السلوك الجهـدي هـو حـدوث تفـاعلاً مثـل تكوين معقد أو تحلل مائي مما يـؤدي إلى التـأثير عـلى تراكيـز الأيونـات وبالتـالي التبـدل في الجهد. فمن المعلوم أن أيونات السيريك والسيروز تكون معقـدات مـع الأيونـات كـما هـــو موضح في المعادلة .



$$Ce^{4+} + X^- \rightleftharpoons Ce\,X^{3+} \quad , \quad Ce^{3+} + X^- \rightleftharpoons Ce\,X^{2+}$$

حيث تمثل X^- واحدًا من الأنيونات . وإن مدى تكوين المعقـدات لـيس واحـدًا عـادة إذ. أن ثوابت التكوين لمعقدات السيريك والسيروز ليست متـساوية. ولـذا فـأن المحلـول المحـضر بإذابة عدد متساو من المولات من كل مـن أمـلاح الـسيريك وأمـلاح الـسيروز في حـامض الهيدروكلوريك ليس فيه تراكيز متساوية من كل من أيونات السيريك والسيروز البسيطة .

حيث إن تراكيز الأيونات البسيطة أيضًا تكون مختلفة عن تلك الحاصلة عن إذابـة هـذه الأملاح في حامض الكبريتيك أو حامض النتريك. والمثال الآخر على تأثير الوسط على جهد

هو مزدوج فيروسيانيد – فيري سيانيد :



$$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \qquad E^o = 0.36\ V$$

إن جهد المنظومة الحاوية على تراكيز فورمالية متساوية من كل من الأيونين يتغير بتغير تركيز HCl كما يلي :

في 1M HCl	الجهد يساوي	0.71 فولت
وفي 0.1M HCl	الجهد يساوي	0.56 فولت
في 0.01M HCL	الجهد يساوي	0.48 فولت

إن كلا هذين الأنيونين يرتبط مع أيونات الهيدروجين ليكونا أحماض ، ولكن أحماض الهيدروفيروسيانيك تكون أضعف من أحماض الهيدروفيري سيانيك وهكذا فإنه كلما يزداد تركيز أيون الهيدروجين، ينحرف للتوازن المذكور في أعلاه إلى اليمين ويزداد الجهد . ومن الواضح أنه حتى لو كان الجهد القياسي معروفًا فإن استعمال قيمته هذه يكون خطأ بالنسبة لمحلول يحتوي على تراكيز عالية من الالكتروليتات .

إن كثيرًا من العلماء يفضلون استعمال الجهود الفورمالية أكثر من الجهود القياسية. ويعرف الجهد الفورمالي بأنه ذلك الجهد الذي يظهر مزدوج تأكسدي – اختزالي، تركيز كل مادة متفاعلة فيه تساوي واحدًا فورماليًا أو (مولاريًا) وتكون تراكيز المكونات الأخرى في المحلول مخصصة .

فمثلاً القيم المذكورة في أعلاه لمزدوج الفيروسيانيد – فيرسيانيد ومزدوج السيريك – سيروز هي عبارة عن جهودها الفورمالية ، وإن مثل هذه الجهود عرضة للقياسات التجريبية المباشرة وهكذا تكون عادة ذات قيمة عملية بالنسبة للمحلول الكيمياوي أكثر من الجهود القياسية .

كما أن الجهود الفورمالية تعطي نتائج أكثر اتفاقًا مع التجربة، مما تعطيه الجهود القياسية وذلك لأن المعايرات تجري في محاليل أملاح عالية التراكيز وإنه غالبًا ما يصحب قياس الجهود القياسية وكثير من قيم هذه الجهود الموجودة في الكتب هي في الحقيقة قيم فورمالية .

الأسئلـــة

1- وضع ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال بواسطة جهد التفاعل .

2- بين كيف يمكن حساب ثابت حاصل ضرب الإذابة من معادلة نيرنست .

3- اشرح بالتفصيل كيفية حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب .

4- اكتب مذكرات علمية وافية عن :

أ- حساب ثوابت الاستقرار . ب - الجهود الفورمالية .

جـ- حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات الأكسدة والاختزال .

5- احسب فولتية نصف الخلية

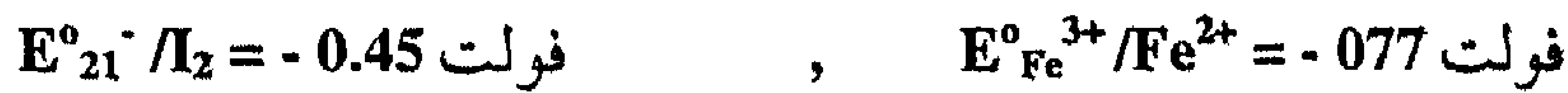


P_t , H_2 (1 atm) , H_2O . $E_{H2} = O$. $[H] = 10^{-7}$ M

6- أضيفت برادة الحديد إلى محلول يحتوي على Fe2+ و Cd2+ تركيز كل منهما 0.1M بين فيما إذا أمكن أن يختزل الحديد أيون الـ Cd^{2+} باستعمال معادلة نرنست ؟

$E^o{}_{Fe^{2+}/Fe} = 0.44$ فولت , $E^o{}_{Cd^{2+}/Cd} = 0.40$ فولت

7- يحتوي محلول على أيونات Fe^{3+} و I- تركيز كل منهما 0.1M، ومشبع بـ I2، فهل يؤكسد Fe^{3+} أيون اليوديد أو أن I2 يؤكسد Fe^{3+} ؟



$E^o{}_{2I^-/I_2} = -0.45$ فولت , $E^o{}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = -077$ فولت

8- ما هو ثابت الاتزان للتفاعل :



$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$, $E^o{}_{Zn^{2+}/Cu} = 0.76$ فولت



$E^o{}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34$ فولت

9- أضيف فلز الزنك إلى محلول 0.1MCuSo4، فما هو تركيز Cu^{2+} المتبقي المحلول ؟ علمًا أن Ke = 2 × 1037 .

10- عوير محلول يحتوي على 5 مليمول Fe^{2+} مقابل محلول $KMnO_4$ 0.02 M في محيط حامضي تركيز أيون الهيدرونيوم فيه 1M، وقد اكتشفت نقطة النهاية عند توفر نقطة (0.05 مل) زيادة من محلول $KMnO_4$ فإذا كان الحجم النهائي للمحلول 200 مل هو مقدار أيون الحديدوز الذي بقى غير مؤكسد عند نقطة النهاية ؟

$E^o_{MnO4^-}/Mn^{2+} = -1.55$ فولت $E^o_{Fe^{3+}}/Fe^{2+} = -0.77$ فولت

11- عوير محلول يحتوي على 5 مليمول Fe^{2+} بمحلول كبريتات السيريك القياسي $Ce(SO_4)_2$ فإذا كان الحجم النهائي هو 200 مل فما هو وزن أيون الحديدوز غير المتأكسد عند نقطة التكافؤ ؟

$E^o_{Ce^{4+}}/Ce^{3+} = -1.61$ فولت $E^o_{Fe^{3+}}/Fe^{2+} = -0.77$ فولت

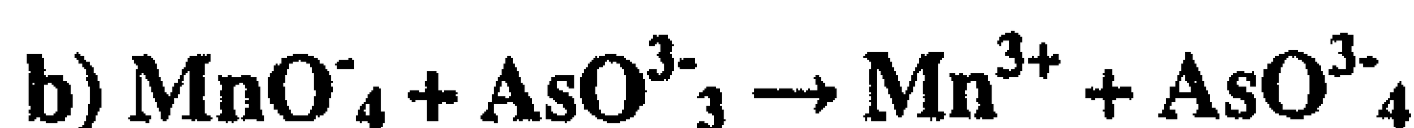
12- عوير نموذج يحتوي على Fe^{2+} بمادة مؤكسدة فكم يجب أن تكون قيمة الجهد الانتقالي لدليل يعطي تبدلاً لونيًا عندما يتأكسد 99.9٪ من أيون الحديدوز ؟

$E^o_{Fe^{3+}}/Fe^{2+} = -0.77$ فولت

13- احسب E عند نقطة التكافؤ ونسبة تراكيز الشكل المؤكسد إلى الشكل المختزل لمتفاعل واحد في كل من التفاعلات الآتية :


a) $MnO^-_4 + Fe^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$

$E^o_4{}^{MnO}{}_4 - /Mn^{2+} = 1.5$ فولت $E_{Fe^{3+}}/Fe^{2+} = 0.65$ فولت


b) $MnO^-_4 + AsO^{3-}_3 \rightarrow Mn^{3+} + AsO^{3-}_4$

$E^o_{AsO4^{3-}}/AsO_3^{3-} = 0.56$ فولت


c) $Cr_2O^{3-}_7 + Sn^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Sn^{++}$

الباب الخامس :

التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات

Electric Conductance in Electrolytes

مقدمـــة

التحـلل الكهربائي

قياس التوصيلية للالكتروليت

التوصيل المكافئ والمولاري

التوصيل المولاري للأيونات

الحصول علي A^{o} لالكتروليت ضعيف

درجة تفكك الالكتروليتات في المحلول

الانتقالات الكهربائية للأيونات

الانتقال الكهربائي للأيونات وعلاقته بالخواص الانتقالية للالكتروليت

التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني

الأسئلـــة

الباب الخامس :

التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات
Electric Conductance in Electrolytes

مقدمة :

يعتبر التوصيل الكهربائي ظاهرة انتقالية فيها تنتقل الشحنة الكهربائية (الموجودة بشكل الكترونات أو أيونات) خلال النظام .

ويعرف التيار الكهربائي (I) على أساس أنه سرعة جريان الشحنة خلال مادة موصلة أي أن :-

$$I \equiv dQ / dt \qquad ......(1)$$

حيث dQ تمثل الشحنة المارة خلال مقطع عرضي لموصل في زمن dt أما كثافة أو تركيز التيار الكهربائي (j) فتعرف بأنها تمثل التيار الكهربائي بوحدة المساحة أي أن :-

$$j = I / A \qquad ......(2)$$

حيث أن A مساحة المقطع العرضي للموصل .

ويعود جريان الشحنة هنا إلى وجود مجال كهربائي في الموصل الناقل للتيار ويمكن عندئذ تحديد التوصيلية Conductivity (أو ما تعرف بالتوصيل النوعي Specific Conductance) لمادة كما يلي :-

$$k \equiv j / E \qquad ......(3)$$

حيث E تمثل مقدار المجال الكهربائي Electric Field وإن مقلوب التوصيلية يعطي المقاومة (r) Resistivity وتعرف أيضًا بالمقاومة النوعية Specific Resistance) أي أن :-

$$r \equiv 1 / k \qquad ...... (4)$$

والآن إذا أخذنا اتجاه المجال الكهربائي للموصل على طول الاحداثي x فيمكننا كتابة مقدار المجال الكهربائي كما يلي :-

$$E = - d\varnothing / dx \qquad ...... (5)$$

حيث ø تمثل الجهد الكهربائي Electric Potential عند نقطة ما من الموصل. وإذا عوضنا في معادلة (3) عن E في معادلة (5) وعن j في معادلة (2) فسوف نحصل على :

$$K = \frac{(I / A)}{(-d\varnothing / dx)} \qquad ......(6)$$

والآن نعوض في هذه المعادلة عن التيار الكهربائي (I) من معادلة (1) ومن ثم نقوم بترتيب النتيجة لنصل إلى :-

$$\frac{d\varnothing}{dt} = -kA \frac{d\varnothing}{dx} \qquad ...... (7)$$

وهذه المعادلة تسمى معادلة انتقال الشحنة الكهربائية ، تبين وجود جريان للتيار في الموصل فقط عندما يكون هناك تغير في الجهد الكهربائي في الموصل مثل هذا التغير يمكن. الحصول عليه بربط كل من نهايتي الموصل إلى أحد قطبي بطارية كهربائية . والآن إذا كان الموصل متجانس التركيب ومنتظمًا أي له مقطع عرضي ثابت مساحته A عندئذ ستكون كثافة التيار j ثابتة عند أية نقطة من الموصل .

وستكون شدة المجال E ثابتة أيضًا عند أية نقطة وأن المعادلة (4) تتكامل لتعطي :-

$$k = \int_{\phi 1}^{\phi 2} d\phi = - E \int_{x1}^{x2} dx \qquad , \qquad \phi_2 - \phi_1 = - E (x_2 - x_1)$$

$\Delta\phi = - E(\Delta x)$, $E = - \frac{\Delta \phi}{\Delta x}$

وعندئذ يمكن كتابة معادلة (6) بالصيغة التالية :-

$$k = \frac{I / A}{(-\Delta\phi)/\Delta x} \qquad \text{......} (8)$$

وإذا جعلنا Δx مساوية إلى l أي طول الموصل عندئذ بعد ترتيب معادلة (8) نحصل على مقدار فرق الجهد ($|\Delta\phi|$) كما يلي :-

$$|\Delta\phi| = \frac{I\, l}{k\, A} \qquad \text{......} (9)$$

أو باستخدام معادلة (4) تصبح معادلة (9) كالآتي :-

$$|\Delta\phi| = \left(r \frac{l}{A} \right) I \qquad \text{......} (10)$$

أما المقاومة (R) للموصل فتحدد بالمعادلة الرياضية التالية :-

$$R = \frac{\Delta\phi}{I} \qquad \text{......} (11)$$

وباستخدام معادلتي (9) , (10) تصبح معادلة (11) بالشكل التالي :-

$$R = r \frac{l}{A} \qquad \text{......} (12)$$

$$R = \frac{1}{k} \frac{l}{A} \qquad \text{......} (13)$$

أما مقلوب المقاومة فتمثل التوصيل (L) أي أن :-

$$L = \frac{1}{R} = k \frac{A}{l} \qquad \text{......} (14)$$

أما الوحدات الدولية للمقاومة (R) هي أوم Ohm (يرمز لها " أوميجا " Omega, Ω) أمـا للمقاومـة النوعيـة (r) فهـي Ω m وللتوصـيلية k (التوصـيل النـوعي) تكـون Ω^{-1} m^{-1} (تكتب الوحدة Ω^{-1} أحيانًا بالشكل Mho (معكوس أوم Ohm) وأحيانًا تـدعي

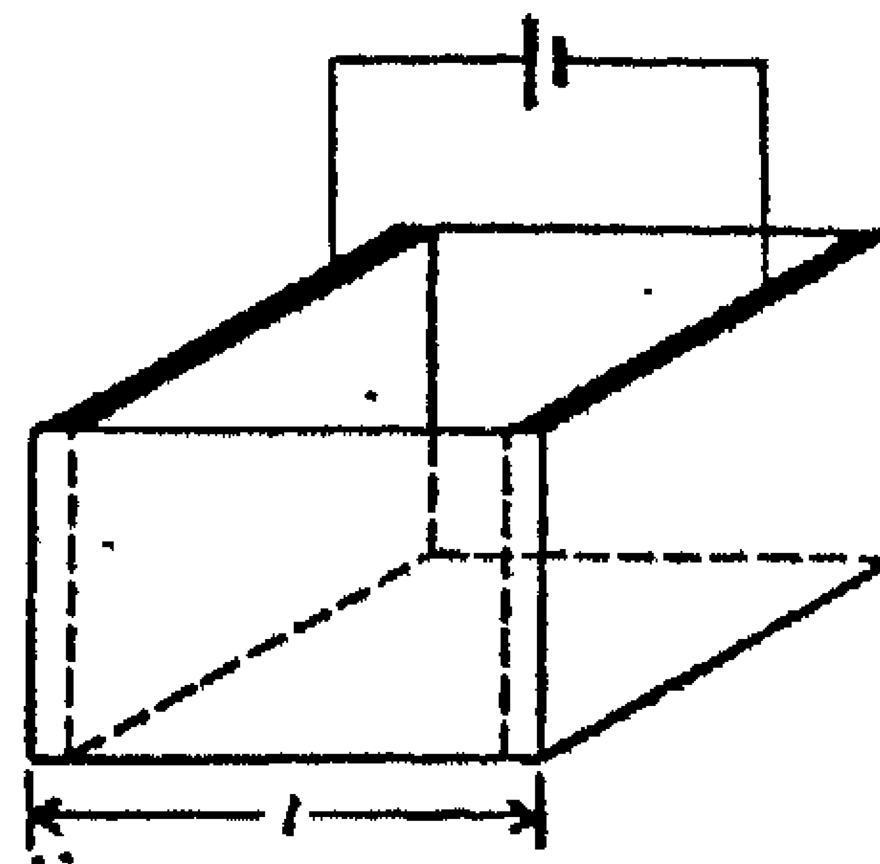
سيمنس (Siemens, (S)). والتوصلية k تعتمد على تركيب الموصل وليس على أبعاده .

في حين تعتمد المقاومة R (ومقلوبها التوصيل L) على أبعاد الموصل والمادة المكونة له حيث تزداد R مع زيادة طول الموصل وتقل مع زيادة مساحة المقطع العرضي للموصل وللعديد من المواد تكون التوصيلية k (في معادلة (3)) غير معتمدة على مقدار المجال الكهربائي E المسلط وبالتالي فهي لا تعتمد على مقدار كثافة التيار j . ويقال عن مثل هذه المواد بأنها تخضع لقانون أوم الذي ينص على أن التوصيلية k تبقى ثابتة عند تغير E .

وتبين أن المعادن تخضع لقانون أوم وكذلك محاليل الالكتروليتات شريطة أن لا يكون E عالية جدًا . ومما يؤسف له أن بعض الكتب تؤكد . أن قانون أوم هو معادلة (11) والحقيقة أن هذه المعادلة هي ببساطة تعريفًا للمقاومة R وهذا التعريف يطبق على كل المواد. في حين أن قانون أوم هو النص الذي فيه تكون R غير معتمدة على | $\Delta\phi$ | (أو على I) ولا يطبق على جميع المواد. فأشباه الموصلات والعوازل لا تخضع بصورة عامة لقانون أوم والتوصيلية لمثل هذه المواد تزداد مع زيادة فرق الجهد المسلط (| $\Delta\phi$ |) .

التحلل الكهربائي: Electrolysis :

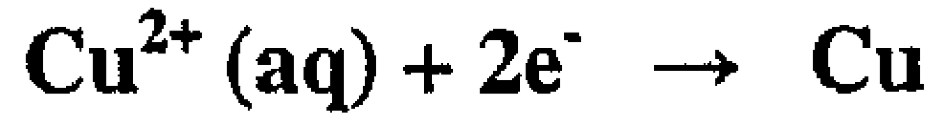
يبين الشكل التالي. وجود قطبين معدنيين عند نهايتي خلية مملوءة بمحلول الكتروليتي ويسلط فرق جهد على القطبين وذلك بعد ربطها إلى بطارية بواسطة أسلاك معدنية .



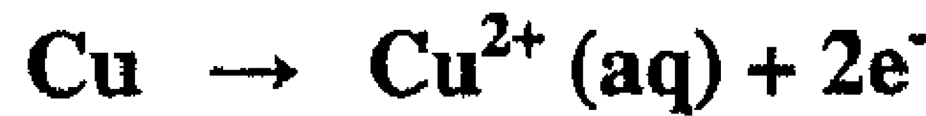
خلية التحليل الكهربائي

تقوم الالكترونات بنقل التيار خلال الأسلاك والأقطاب المعدنية. في حين تقوم الأيونات بنقل التيار خلال المحلول. ويحدث تفاعل كيميائي كهربائي عند منطقة تلامس

قطب بالمحلول. هذا التفاعل ينقل الالكترونات أما من أو إلى القطب. وبذا يسمح للشحنة بالجريان كليًا ضمن الدائرة الكهربائية. فإذا كان القطبان المعدنيان هنا نحاسًا والمحلول الالكتروليتي هو كبريتات النحاس. فتفاعلات القطبين هما :



$$Cu^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow Cu$$



$$Cu \rightarrow Cu^{2+} (aq) + 2e^-$$

ومنها يتضح أنه لترسيب مكافئ واحد من النحاس من المحلول يتطلب جريان 2N من الالكترونات خلال الدائرة الكهربائية حيث N هو عدد أفوجادروا من الالكترونات .

وعند بقاء التيار I ثابتًا فإن الشحنة المارة Q تساوي التيار في الزمن ومن القياسات العملية وجد أنه يتطلب مرور شحنة مقدارها 192.986 كولوم من أجل ترسيب مكافئ واحد من النحاس لذا فإن مقدار الشحنة الكلية لعدد أفوجادروا من الالكترونات يكون 96.493 كولوم وهذه القيمة تسمى بثابت (أو عدد) فراداي (F).

وبصورة عامة. من أجل ترسيب مكافئ واحد من معدن B من محلول يحتوي على الأيون B^{a+} يتطلب جريان aN من الالكترونات وهكذا فإن الوزن المترسب ω لمعدن بواسطة الشحنة المارة Q يساوي .

$$w = (Q / aF) \; e \qquad \text{...... (15)}$$

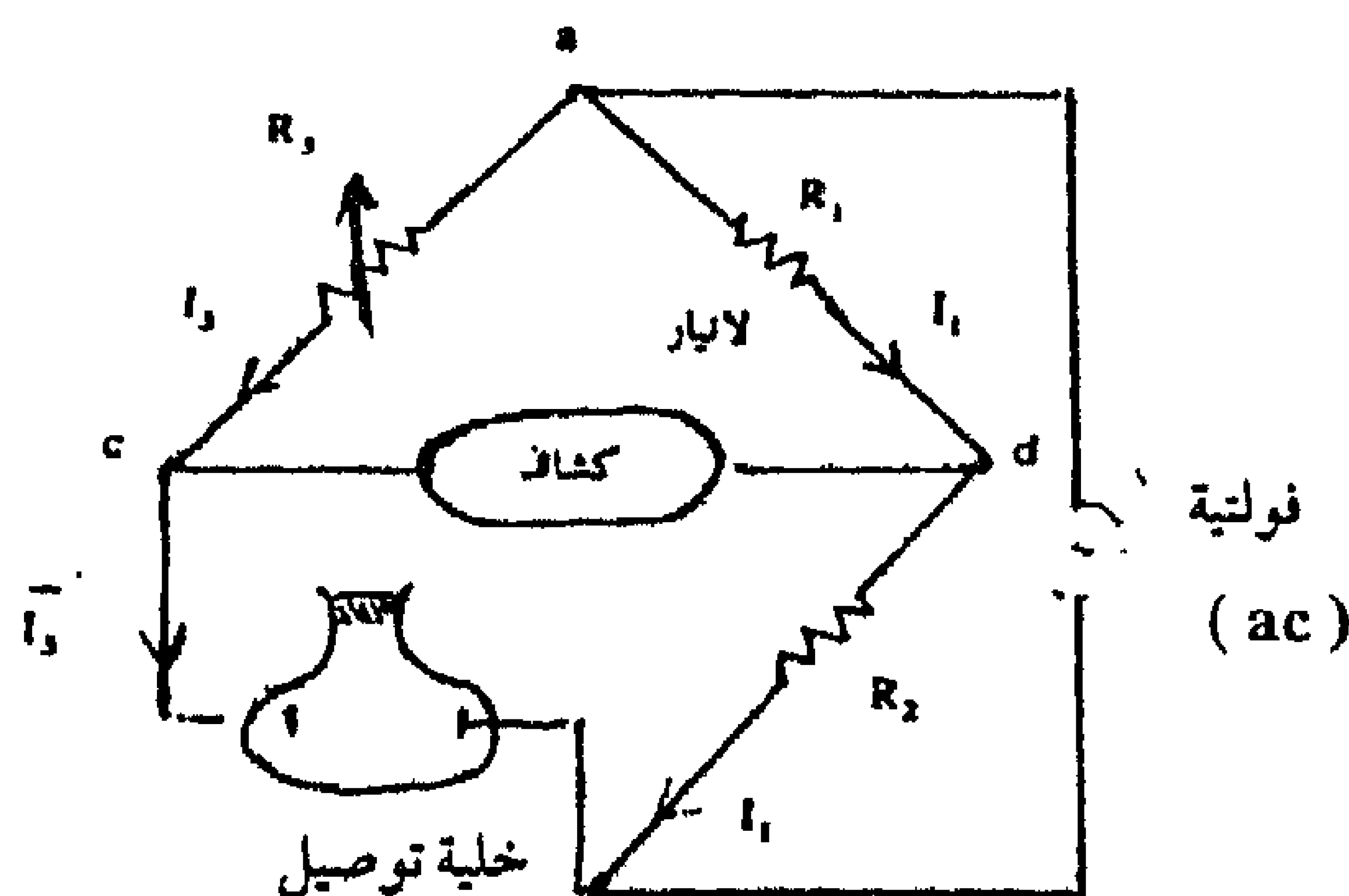
حيث e يمثل الوزن المكافئ للمعدن. وهذه المعادلة تتضمن قوانين فرداي في التحلل الكهربائي :

قياس التوصيلية للالكتروليت :

Measurements of Conductivity of Electrolyte :-

يمكن الحصول على التوصيلية أي التوصيل النوعي لمحلول الكتروليتي بواسطة معادلة (13) من المقاومة R لموصل الكتروليتي معلوم الأبعاد (معلوم A, l) . أما المقاومة لمحلول الكتروليتي فيمكن قياسها باستخدام قنطرة ويستن Wheatstone Bridge الموضحة

في الشكل التالي ·



قياس التوصيلية لمحلول الكتروليتي

والقياس هنا يتضمن تنظيم مقاومة متغيرة (R_3) حتى نضمن عدم مرور التيار خلال الكشاف Detector بين النقطتين d , c. هذا يعني أن الجهد عند هاتين النقطتين يكون متساويًا. وحسب معادلة (13) يكون عندنا :

$$|\Delta\phi|_{ad} = I_1 R_1 \quad , \quad |\Delta\phi|_{ac} = I_3 R_3 \quad , \quad |\Delta\phi|_{db} = I_1 R_2 \quad , \quad |\Delta\phi|_{cb} = I_3 R$$

وبما أن $\phi_d = \phi_c$ فيكون عندنا :

$$|\Delta\phi|_{ac} = |\Delta\phi|_{ad} \qquad , \qquad |\Delta\phi|_{cb} = |\Delta\phi|_{db}$$

وبذلك نحصل على :

$$I_3 R_3 = I_1 R_1 \qquad \ldots\ldots (16)$$

$$I_3 R = I_1 R_2 \qquad \ldots\ldots (17)$$

وبقسمة معادلة (17) على معادلة (16) ينتج لنا :

$$\frac{R}{R_3} = \frac{R_2}{R_1} \qquad \ldots\ldots (18)$$

والتي نحصل منها على المقاومة (R) للمحلول الالكتروليتي ثم نستخدم معادلة (13) لإيجاد التوصيلية (k) . $k = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$

حيث l تمثل المسافة بين القطبين أما A فهي مساحة القطب .

ويعرف ثابت خلية التوصيل والذي نرمز له K_{cell} على أساس أنه يساوي $\frac{1}{A}$ وهكذا نكتب معادلة (13) لخلية التوصيل بالشكل التالي :

$$k = K_{Cell} / R \quad ...... (19)$$

وبما أن التوصيل L هو مقلوب المقاومة R عندئذ يمكننا كتابة معادلة (19) بالصيغة التالية :-

$$k = K_{cell} L \quad ...... (20)$$

ومن الشيء المهم والضروري ذكره هنا هو وجوب استخدام مذيب نقي جدًا في قياسات التوصيل لأن وجود كميات صغيرة جدًا من الشوائب ستسبب تأثيرًا كبيرًا في التوصيلية. وإضافة إلى ذلك. من أجل الحصول على k لاكتروليت يجب طرح توصيلية المذيب النقي من توصيلية المحلول .

مثال (1) :

تيار مقداره أمبير واحد يمر في سلك معدني. ما هو عدد الالكترونات المارة خلال مقطع عرضي من السلك في زمن قدرة ثانية واحدة ..

الحل :-

مقدار الشحنة المارة (أو كمية الكهربائية) = التيار × الزمن

= (1 أمبير) × (1 ثانية) = 1 كولوم

وبما أن الشحنة التي مقدارها 96.493 كولوم تسبب في جريان N من الالكترونات عندئذ من عدد الالكترونات المارة نتيجة لمرور شحنة لكهربائية مقدارها كولوم واحد هي :

$$\frac{(\text{1 كولوم})\ (6.023 \times 10^{23}\ \text{الكترون})}{(\text{96493 كولوم})} = 6.2 \times 10^{18}\ \text{الكترون}$$

مثـــال (2) :

كم هو الزمن اللازم لطلاء صفيحة ذات مساحة $25\ cm^2$ بطبقة من النحاس بسمك $0.0\ mm$ مستخدمين تيار ثابت مقداره (0.5 Amp). علمًا أن كثافة النحاس تساوي $8.96\ g\ cm^{-3}$.

الحـــل :

كتلة النحاس (ω) يمكن إيجادها من حجم وكثافة النحاس أي :

$$\omega = (25\ cm^2 \times 0.01\ cm)(8.96\ g\ cm^{-3}) = 2.24\ g.$$

والآن نستخدم معادلة (15) :

$$\omega = \frac{Q \times e}{aF} = \frac{I \times t \times e}{aF} \qquad \therefore 2.24 = \frac{0.5 \times t \times 63.5}{2 \times 96493}$$

$t = 13616\ s = 3\ hr\ and\ 47\ min$

مثـــال (3) :

محلول 0.1 M من كلوريد البوتاسيوم يمتلك توصيل نوعي مقداره $0.01289\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ ما هو التوصيل والمقاومة لخلية توصيل التي تكون فيها المساحة الفعالة للأقطاب تساوي $2.037\ cm^2$ والمسافة الفاصلة بين الأقطاب هي $0.531\ cm$.

الحـــل :

ثابت الخلية $K_{cell} = \frac{\text{المسافة بين القطبين}}{\text{المساحة الفعالة للأقطاب}} = \frac{0.531}{2.037} = 0.62\ cm^{-1}$

والآن نستخدم المعادلة (19) :-

$$k = \frac{K_{cell}}{R} \qquad \therefore 0.01289\ \Omega^{-1}\ cm^{-1} = \frac{0.26\ cm^{-1}}{R} \qquad \therefore R = 20.17\ \Omega$$

$$L\ (\text{التوصيل}) = \frac{1}{R} = \frac{1}{20.17} = 0.0495\ \Omega^{-1}$$

التوصيل المكافئ والمولاري : Equivalent and Molar Conductances

يعرف التوصيل المكافئ لاكتروليت والذي يرمز له عادة بالرمز Λ_{aq} لامدا Lambda ، بأنه توصيل حجم محلول حاوٍ على مكافئ غرامي واحد من الالكتروليت ويعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$\Lambda_{aq} = 10^{-3}\ K / C \qquad ......\ (21)$$

حيث تشير c إلى التركيز بوحدات مكافئات بالديسيمتر المكعب ($Equiv.\ dm^{-3}$) أما وحدات التوصيلية k فهي $\Omega^{-1}\ m^{-1}$ أما الرقم 10^{-3} فهو يحول الديسيمتر (dm) المكعب إلى متر (m) مكعب. وعندئذ تكون وحدات Λ_{aq} بـ $\Omega^{-1}\ m^{2}\ Equiv.^{-1}$ (أما إذا التركيز معطي بوحدات $Equiv.\ m^{-3}$ والتوصيلية بـ $\Omega^{-1}\ m^{-1}$ فلا حاجة إذن لرقم التحويل (10^{-3}) في المعادلة (25) .

ما المقصود بالمكافيء (Equivalent) ؟ المكافيء هو تلك الكمية من المادة التي تعطي أو تستخدم عدد أفوجادروا من الالكترونات في تفاعل. أو التي تعطي أو تستخدم عدد أفوجادروا من البروتونات أو أيونات الهيدروكسيل في تفاعلات التعادل .

مثال (4) :

إذا كانت توصيلية محلول 0.1 M من HCl عند 298 K تساوي $0.4112\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$ احسب Λ_{eq} .

الحل :

إن مولارية محلول HCl تساوي عياراته (واحد عيارية تساوي مكافيء واحد مذاب في الديسيمتر المكعب من المحلول) والآن نستخدم معادلة (25) .

$$\Lambda_{eq} = \frac{(10^{-3}\ m^{3}\ dm^{-3})(0.4112\,\Omega^{-1}\ m^{-1})}{(0.1\,equiv.dm^{-3})} = 0.04112\ \Omega^{-1}\ m^{2}\ equiv.^{-1}$$

وأوضحت القياسات العلمية بأن Λ_{eq} تزداد كلما أقل التركيز. وتصل إلى قيمتها العظمى

عندما يقترب التركيز من الصفر. ويرمز للتوصيل المكافي عندما يقترب التركيز من الصفر (أي عند التخفيف اللانهائي للمحلول)بالرمز Λ_{eq} .

والآن إذا كان التركيز c مقاسًا بوحدات مول باللتر (أو مول بالديسيمتر المكعب حيث أن $1\ liter = dm^3$) .

فإن التوصيل المحصل عليه من معادلة (21) يدعي بالتوصيل المولاري ويرمز له بـ Λ أي أن :

$$\Lambda = \frac{(10^{-3}\ m^3\ dm^{-3})(k\ \Omega^{-1}\ m^{-1})}{(c\ mol\ dm^{-3})} \qquad ......\ (22)$$

أما وحدات Λ فتكون $\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$

ويرمز للتوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي (عندما يقترب التركيز من الصفر) بالرمز Λ^o .

مثـال (5) :

خلية تحوي محلول لكلوريد البوتاسيوم ذو تركيز $0.1\ mol\ dm^{-3}$ ويمتلك توصيل مولاري مقداره $129\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$. وقد تم قياس المقاومة وكانت تساوي $28.44\ \Omega$. وبعد ذلك تم ملئ نفس الخلية بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم ذي تركيز $0.05\ mol\ dm^{-3}$ وكانت المقاومة تساوي $31.6\ \Omega$ احسب التوصيل المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم .

الحـل :

نستخدم معادلة (22)

$$\Lambda = \frac{10^{-3}\ k}{c}$$

$$(129 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}) = \frac{(10^{-3}\ m^3\ dm^{-3})(k)}{(0.1\ mol\ dm^{-3})}$$

$$k = 129 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

نستخدم معادلة (19) $k = K_{Cell} / R$

$$(129 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}) = \frac{Kcell}{(28.44\Omega}\qquad \therefore\ K_{cell} = 36.7\ m^{-1}$$

والآن بالنسبة لمحلول NaOH نحاول أولاً إيجاد التوصيلية k

$$k = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{36.7\,m^{-1}}{31.4\Omega} = 1.16\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

$$\Lambda = \frac{(10^{-3}\ m^3\ dm^{-3})(1.16\ \Omega^{-1}\ m^{-1})}{(0.05\ mol\ dm^{-3})} = 2.32 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

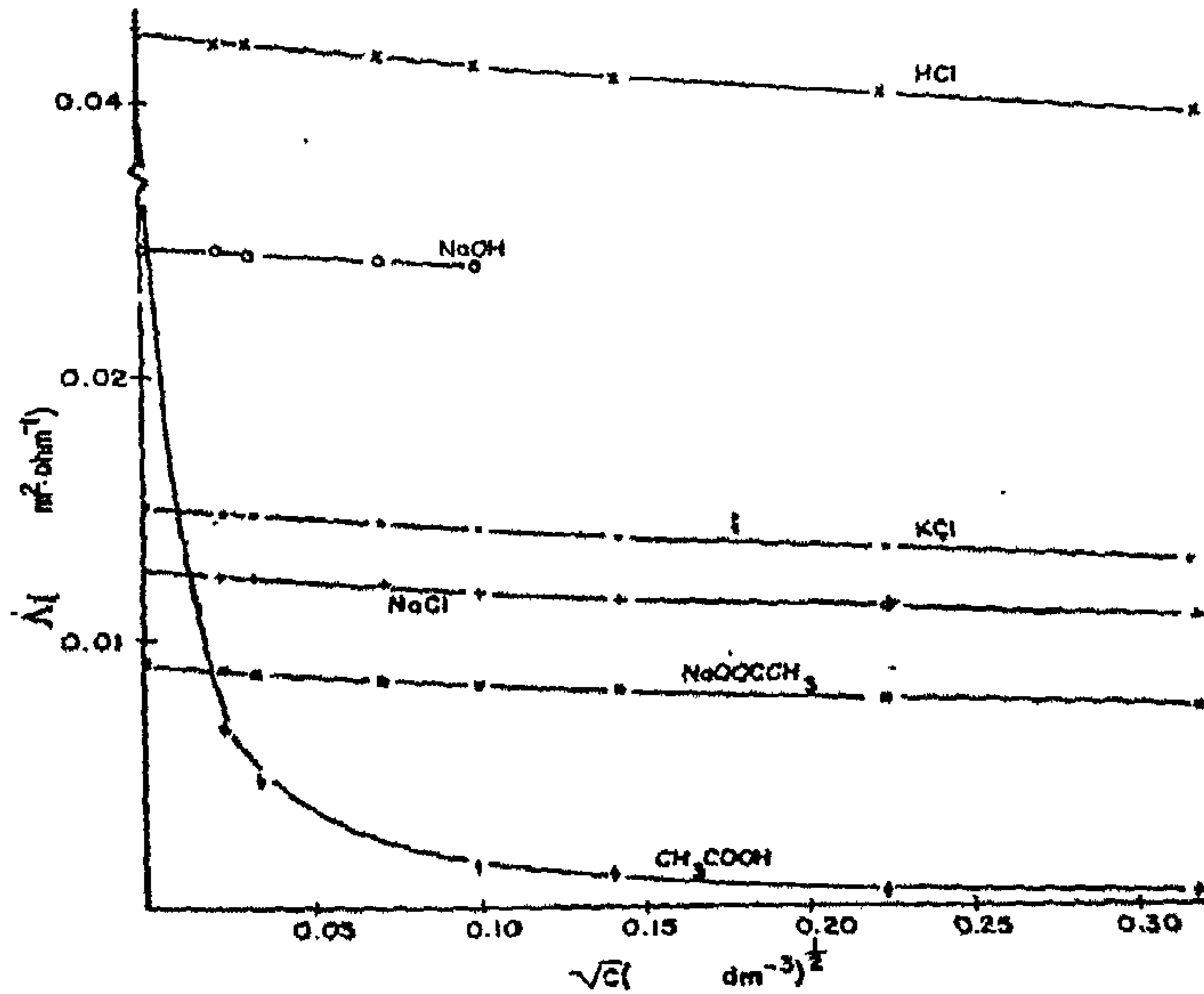
وإذا كان عندنا الكتروليت ذو الصيغة $M_{v+}X_{v-}$ عند تأينه تأينًا تامًا يعطي الأيونات M^{z+} , X^{z-} في المحلول. لهذا الالكتروليت نكتب ما يلي :

$$A_{eq} = \Lambda\ /\ (v_+)(z_+) \qquad ......\ (23)$$

فمثلاً إذا كان عندنا $Cu_3(PO_4)_2$ يكون هنا $v_+ = 3$, $z_+ = 2$ وعندئذ فإن :

$$A_{eg} = \Lambda\ /\ 6$$

ونقوم الآن برسم قيم التوصيل المولاري لبعض من الالكتروليتات (القوية والضعيفة) مقابل الجذر التربيعي لتراكيزها ($\sqrt{c}$) كما هو مبين في الشكل التالي . ولقد استخدمنا $\sqrt{c}$ بدلاً من c وذلك لجعل الخطوط البيانية خطية تقريبًا . إن امتداد الخطوط البيانية ليقطع المحور العمودي (محور التوصيل المولاري) أي عندما يكون التركيز مساويًا لصفر فإنه سيعطينا قيم مضبوطة لـ Λ^o للالكتروليتات القوية في حين لا تكون النتيجة دقيقة تمامًا مع الالكتروليتات الضعيفة وذلك يرجع إلى سرعة التغير المفاجئ للتوصيل المولاري مقابل التركيز عندما يقترب التركيز من الصفر كما هو واضح من الشكل السابق لذا يجب إيجاد طرق أخرى لتعيين A^o للالكتروليتات الضعيفة.



التوصيــل المـولاري للأيونــات : Molar Conductance of Ions :

المعروف إن الالكتروليتات تقسم إلى نصفين: الكتروليتات قوية وأخرى ضعيفة فالاكتروليتات القوية يكون لها توصيلات عالية ويزداد بمقدار صغير عند التخفيف مثل المحاليل المائية للأملاح والأحماض والقواعد المعدنية .

أما الالكتروليتات الضعيفة يكون لها توصيلات منخفضة ويزداد زيادة كبيرة نسبيًا عند التخفيف مثل حامض الخليك والأمونيا أو المحاليل الأمينية . حيث استطاع العالم كولراوش Kohlrausch بعد دراسة وقياسات واسعة على الالكتروليتات القوية أن يؤكد ما يلي :

عند التخفيف اللانهائي فإن كل أيون سيساهم بمقدار محدد يسمي التوصيل الأيوني ، إلى التوصيل المولاري للالكتروليت الذي يضم الأيون في تركيبه وبغض النظر عن طبيعة الأيون الآخر أو الأيونات المصاحب له قبل تأين الالكتروليت .

وإذا رمزنا للتوصيل المولاري للأيون الموجب عند التخفيف اللانهائي بالرمز A_+ وللأيون السالب بالرمز A_- عندئذ وفقًا لقانون كولراوش نكتب A لاكتروليت ذو صيغة $M_{v+}X_{v}$ كما يلي :

$$\Lambda = (\nu_+)\lambda_+ + (\nu_-)\lambda_- \qquad ......(24)$$

حيث ν_+ , ν_- تمثل أعداد الأيونات الموجبة والسالبة الداخلة في تركيب جزيئة من الالكتروليت (حيث تكون $\nu_+ = \nu_- = 1$ لكل من $CuSO_4$, $NaCl$ في حيث تكون $\nu_+ = 1 , \nu_- = 2$ للملح $MgCl_2$) .

مثـال (6) :

أوجد التوصيل المولاري لمحاليل $LiCl$, $MgCl_2$ المائية عند التخفيف اللانهائي وعند درجة حرارة 25°c

الحـل :

1- بالنسبة لمحلول LiCl

$\lambda_+ = 38.7\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$, $\lambda_- = 76.3\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

$\Lambda^o = \lambda^o_+ + \lambda^o_-$

$$= 38.7 + 76.3 = 115.0\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1} = 1.15 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

2- بالنسبة لمحلول $MgCl_2$:-

$\lambda^o_2 = 106.0\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$, $\lambda^o_- = 76.3\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

$\Lambda^o = \lambda^o_+ + 2\lambda^o_-$

الحصول علي Λ^o لالكتروليت ضعيف :

لكي يتم الحصول علي قيمة Λ^o لالكتروليت ضعيف مثل حمض الخليك نقيس التوصيل المولاري لالكتروليت قوية معينة ثم نرسم هذا التوصيل مقابل $\sqrt{c}$ لكي نحصل على قيم Λ^o لهذه الالكتروليتات وبعد ذلك نطبق قانون كولراوش الاص بالتوصيل الأيوني المستقل .

فلو فرضنا أننا نريد حساب Λ^o لحامض الخليك. نختار الالكتروليتات قوية معينة. هنا مثلاً تكون محاليل حامض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم وخلات الصوديوم ونقيس

التوصيل المولاري لكل منها عند تراكيز مختلفة ثم نرسم هذه القيم أي قيم Λ مقابل $\sqrt{c}$ وامتداد الخط البياني لكل الكتروليت حتى يقطع المحور العمودي أي محور التوصيل سيعطينا قيمة Λ^o لكل الكتروليت . والآن نستعين بالشكل السابق الذي يتضمن هذه الالكتروليتات لنكتب :

$$\Lambda^o_{HCl} = 426.16 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda^o_{NaCl} = 126.45 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda^o_{NaOAC} = 91.0 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

الخطوة الثانية ، نطبق قانون كولراوش وكما يلي :

$$\Lambda^o_{HCl} = \lambda^o_{H_3O^+} + \lambda^o_{Cl^-} = 426.16 \times 10^{-4} \qquad (أ)$$

$$\Lambda^o_{NaCl} = \lambda^o_{Na^+} + \lambda^o_{Cl} = 126.45 \times 10^{-4} \qquad (ب)$$

$$\Lambda^o_{NaOAC} = \lambda^o_{Na^+} + \lambda^o_{OAC} = 91.0 \times 10^{-4} \qquad (ج)$$

وبطرح معادلة (ب) من معادلة (ج) ينتج لنا :

$$\lambda^o_{OAC^-} - \lambda^o_{Cl^-} = -35.45 \times 10^{-4}$$

وعند إضافة معادلة (د) إلى معادلة (أ) نحصل على :

$$\lambda^o_{H3O^+} + \lambda^o_{OAC^-} = \Lambda^o_{HOAC} = 390.71 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

درجة تفكك الالكتروليتات في المحلول :

The Degree of Dissociation of Electrolytes in Solution :

استطاع العالم أرهينوس Arrhenius أن يضع علاقة لإيجاد درجة تأين الالكتروليتات الضعيفة والقوية أيضًا. وقد توصل أرينيوس إلى هذه العلاقة بالاعتماد على الحقيقتين التاليتين :

1- التوصيل المولاري Λ يعتمد على عدد الأيونات الموجودة لتحمل التيار الكهربائي .

2- عند التخفيف اللانهائي فإن جميع الالكتروليتات تكون متأينه تأينًا تامًا لأيوناتها وهكذا اقترح أرينيوس أنه عند مقارنة Λ عند تركيز معين مع Λ^o عند التخفيف اللانهائي سيعطي مقياس لدرجة التأين (يرمز لها بالرمز α) عند ذلك التركيز .

أي أن : $$A = \frac{\Lambda}{\Lambda^o} \qquad ...... (25)$$

مثـال (7) :

احسب α لكل من HCl , HOAC (حيث لكل منهما يكون التوصيل المولاري مساويًا التوصيل المكافي) عند التراكيز المعطاة سابقاً .

الحـل :

1- بالنسبة لـ HCl $\Lambda^o_{HCl} = 426.16 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$

وعند التركيز $0.5 \times 10^{-2}\ mol\ dm^{-3}$ يكون التوصيل المولاري :

$$\Lambda = 422.74 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

وعندئذ فإن α له ستكون :

$$\alpha = \frac{422.74 \times 10^{-4}}{426.16 \times 10^{-4}} = 0.993$$

2- بالنسبة لحامض الخليك HOAC

$$\Lambda^o = 390.7 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

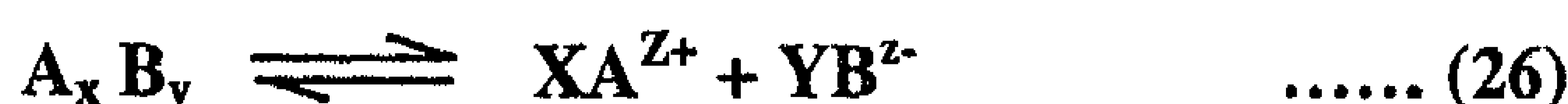
وعند تركيز $0.5 \times 10^{-2}\ mol\ dm^{-3}$ يظهر التوصيل المولاري :

$$\Lambda = 67.7 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

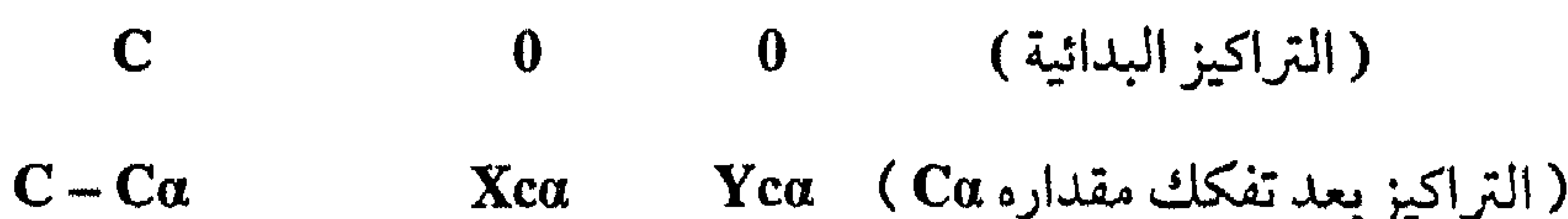
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^o} = \frac{67.7 \times 10^{-4}}{390.7 \times 10^{-4}} = 0.173$$

ونتبع نفس الطريقة مع التراكيز الأخرى لكل من HCl , HOAC .

هذا وإن قيم α تتغير من صفر بالنسبة لمحاليل غير الكتروليتية إلى واحد بالنسبة للالكتروليتات القوية التي تتأين تأينًا تامًا. ويمكن استخدام درجة التأين في تعيين ثابت التوازن لتفكك الكتروليت في محلول. ولنأخذ معادلة التأين التي تتضمن حالة توازن بين الأيونات الناتجة والالكتروليت. وكما يلي :



$$A_x B_y \rightleftharpoons XA^{Z+} + YB^{z-} \qquad ...... (26)$$



C	0	0	(التراكيز البدائية)
$C - C\alpha$	$Xc\alpha$	$Yc\alpha$	(التراكيز بعد تفكك مقداره $C\alpha$)

ونكتب ثابت التوازن لتفكك الالكتروليت كالآتي :

$$K = \frac{[A^{z+}]^x [B^{z-}]^y}{[A_x B_y]} \qquad ...... (27)$$

حيث تشير الأقواس المحددة ([ ]) إلى التراكيز . والآن نعوض عن هذه التراكيز من معادلة (26) وكما يلي :

$$K = \frac{(XC\alpha)^x (YC\alpha)^y}{C(1-\alpha)} \qquad ...... (28A)$$

أو :

$$K = \frac{(C\alpha)^{x+y} X^x Y^y}{C(1-\alpha)} \qquad ...... (28B)$$

وإذا كانت الالكتروليت من نوع AB (أي أن $X = Y = 1$) فإن معادلة (28)

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \qquad ...... (29)$$

وإذا عوضنا عن α بـ $\frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$ عندئذ نكتب معادلة (29) كالتالي :

$$K = \frac{C\left(\frac{\Lambda}{\Lambda^{o}}\right)^{2}}{1-\frac{\Lambda}{\Lambda^{o}}} = \frac{C\Lambda^{2}}{\Lambda^{o}(\Lambda^{o}-\Lambda)} \quad \ldots\ldots (30)$$

أو بعد ترتيبها بالصيغة الآتية :

$$C\Lambda = K(\Lambda^{o})^{2}\left(\frac{1}{\Lambda}\right) - K\Lambda^{o} \quad \ldots\ldots (31)$$

وإذا رسمنا البياني بين $C\Lambda$ مقابل $\frac{1}{\Lambda}$ سنحصل على خط مستقيم ومنه نحصل على :

1- نقطة التقاطع مع محور $C\Lambda$ يعطينا $-K\Lambda^{o}$

2- نقطة التقاطع مع محور $\frac{1}{\Lambda}$ يعطينا $\frac{1}{\Lambda^{o}}$ وبذا نوجد قيمة كل من K , Λ^{o} .

مثـــال (8) :

لقد تم قياس مقاومة المحلول المائي $0.01\ mol\ dm^{-3}$ لحامض الخليك بواسطة خلية توصيل (ثابت الخلية يساوي $0.367\ cm^{-1}$) وكانت 2220Ω ما هي ثابت التفكك K ثم احسب مقدار PK ودرجة التفكك للحامض عند ذلك التركيز .

الحـــل :

$$\Lambda^{o}_{(HOAC)} = \lambda^{o}_{H_3^{+}O} + \lambda^{o}_{OAC^{-}}$$

$$= (349.6 + 40.9) = 390\ \Omega^{-1}\ cm^{2}\ mol^{-1} = 3.9 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{2}\ mol^{-1}$$

أما التوصيلية k فتعطي كالآتي :-

$$k = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{0.367\ cm^{-1}}{2220\ \Omega} = 1.653 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$$

$$= 1.653 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

وعندئذ فإن التوصيل المولاري للحامض عند تركيز $0.01\ mol\ dm^{-3}$ يعطي كما يلي :

$$\Lambda = \frac{10^{-3}\ (1.653\times10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{-1})}{(0.01\ mol\ dm^{-3})} = 0.165 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{2}\ mol^{-1}$$

وتحسب درجة التفكك للحامض من المعادلة التالية :

$$\alpha = \frac{\wedge}{\wedge^{o}} = \frac{0.165\times10^{-2}}{3.9\times10^{-2}} = 0.0423$$

إن الالكتروليت المستخدم في هذا المثال هو من نوع AB (أي أن 1 = Y = X)
سنستخدم معادلة (29) وكما يلي :

$$K = \frac{\alpha^{2}c}{1 \quad \alpha} = \frac{(0.0423)^{2}\,(0.01\,mol\,dm^{-3})}{(1 \quad 0.0423)} = 1.86\times10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$$

$$PK = -\log K = -\log(1.86\times10^{-5}) = 4.73\ .$$

<u>مثـال (9) :</u>

استخدم قيم α والتراكيز المحصل عليها سابقًا والمدونة في الجدول لحساب ثابت التفكك لكل من HOAC , HCl عند كل تركيز معطي في الجدول .

<u>الحـل :</u>

الالكتروليتان هنا من نوع AB لذا يمكن استخدام معادلة (29) مباشرة :

1- بالنسبة لـ HCl: عند تركيز $c = 0.005\ mol\ dm^{-3}$ كانت α 0.993 عندئذ ستكون قيمة ثابت التفكك كما يلي :

$$K = \frac{\alpha^{2}c}{1-\alpha} = \frac{(0.993)^{2}\,(0.005\,mol\,dm^{-3})}{(1-0.993)} = 0.07\ mol\ dm^{-3}$$

2- بالنسبة لـ HOAC :

عند تركيز $c = 0.005\ mol\ dm^{-3}$ كانت $\alpha = 0.173$

وبذا تصبح قيمة K كالآتي :

$$K = \frac{(0.173)^2\,(0.005\,mol\,dm^{-3})}{(1 - 0.173)} = 1.82 \times 10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$$

مثـــال (10) :

احسب درجة التفكك وثابت التفكك عند تركيز $^{dm-s}$ 0.1 mol للمعادلة التالية :



$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4$$

الحـــل :

من الجدول نحصل على :

$$\Lambda^o = 0.04296\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1} \quad , \quad \Lambda = 0.0250\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

ومنها نحصل :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^o} = \frac{0.0250}{0.04296} = 0.5819$$

والآن نستخدم معادلة (28B) حيث هنا تكون y = 1 , x = 2 :

$$K = \frac{(XC\alpha)^x\,(YC\alpha)^y}{C(1-\alpha)} = \frac{(2C\alpha)^2\,(C^\alpha)}{C(1-\alpha)} = \frac{4C^2\alpha^3}{(1-\alpha)}$$

$$= \frac{4(0.1\,mol\,dm^{-3})^2\,(0.5819)^3}{(1\ \ 0.5819)} = 0.02\ mol^2\ dm^{-6}$$

الانتقــالات الكهربائيــة للأيونــات Electric Mobilities of Ions :

عندما يسلط فرق جهد بين قطبي خلية تحوي محلول الكتروليتي فإن الأيونات في المحلول ستقع تحت تأثير مجال كهربائي شدته E ،يعمل على تسريعها باتجاه الأقطاب المناسبة لها. هذه الأيونات ستواجه قوة احتكاكية مسلطة عليها من قبل المذيب وتزداد القوة الاحتكاكية كلما زاد تسريع الأيونات .

وعندما تتساوى قوة المجال الكهربائي مع قوة الاحتكاك فإن الأيونات ستنطلق بسرعة

نهائية ثابتة أي لها مقدار واتجاه أي أنها سرعة اتجاهية ، وسنطلق على مقدراها بالسرعة الانتقالية **Drift Speed** (نرمز لها S) .

وإن السرعة الانتقالية تتناسب مع شدة المجال الكهربائي الأيوني يمثل سرعة الأيون في مجال كهربائي شدته 1 فولت بالمتر. ويمكن قياس الانتقالات الكهربائية للأيونات باستخدام طريقة الحد الفاصل المتحرك **Moving- Boundary Method** .

ويتضمن أنبوبة تحلل كهربائي منتظمة حيث مساحة مقطعها العرضي هي A ، وضع فيها محلول الالكتروليت KCl فوق محلول الكتروليت آخر $CdCl_2$ ويجب استخدام محاليل تمتلك أيون مشترك . وعندما يمر التيار الكهربائي. تنتقل أيونات البوتاسيوم (K^+) إليالأعلى نحو القطب السالب ومثلها تنتقل أيونات الكادميوم (Cd^{2+}). ومن أجل استمرارية عمل هذه التجربة. يجب أن تمتلك الأيونات الموجبة في المحلول السفلي انتقال كهربائي أقل مما للأيونات الموجبة في المحلول العلوي . أي يجب أن يكون $U(K^+) > U(Cd^{2+})$

ووجد أن سرعة الانتقالات لأيونات البوتاسيوم $S(K^+)$ يمكن إيجادها وذلك بقياس المسافة x التي يقطعها الحد الفاصل في زمن t. أي أن الحد الفاصل بين المحلولين هو مرئي وذلك بسبب الفرق في معامل الانكسار للمحلولين . وهكذا فإن :

$$S(K^+) = x/t \qquad ......(33)$$

(وهي تقاس بوحدات ms^{-1} وفقًا لنظام الوحدات القياسية الدولية)

أما الانتقال الكهربائي لأيونات البوتاسيوم فتعطي (من معادلة (23) كالآتي :

$$U(K^+) = S(K^+)/E \qquad ......(34)$$

(ووفقًا لنظام الوحدات القياسية الدولية تكون وحدات الانتقال الكهربائي للأيونات $V^{-1}\ m^2\ s^{-1}$ ولشدة المجال الكهربائي $V\ m^{-1}$) .أما مقدار المجال الكهربائي في محلول KCl فيمكن إيجادها كما يلي تعطي شدة المجال الكهربائي E كما يلي :

$$E = \frac{|\Delta \varphi|}{l}$$

حيث تمثل | $\Delta ø$ | الفرق في الجهد خلال مسافة l من محلول KCl وهذا الفرق في الجهد يعطي كما يلي :-

$$|\Delta ø| = I\,l / l$$

حيث I التيار و k هي التوصيلية لمحلول KCl أما A فهي مساحة مقطع العرضي لأنبوبة التحلل الكهربائي. وبتعويض معادلة (9) في (7) نحصل على :

$$E = I / KA \qquad ...... (35)$$

وعندئذ تصبح معادلة (34) بالصيغة التالية :

$$U(K^+) = S(K^+) / E = \frac{xkA}{tI} \qquad ...... (36)$$

إن حاصل ضرب التيار بالزمن (It) يساوي الشحنة الكهربائية (Q) المارة ويمكن قياسها بواسطة كولوميتر Coulometer . لنكتب بالاعتماد على معادلة (32) ما يلي :

$$S(Cd^{2+}) = U(Cd^{2+})\,E(CdCl_2)$$

$$S(K^+) = U(K^+)\,E(KCl) \qquad ...... (37)$$

ومن معادلة (35) يتضح أن E تتناسب عكسيًا مع التوصيلية k وبالتالي فإن S تتناسب عكسيًا مع التوصيلية k أيضًا (حيث k لكل محلول تعتمد على تركيز KCl أو $CdCl_2$) . وإذا تصورنا أن k لمحلول ($CdCl_2$) تكون منخفضة ما فيه الكفاية لأن نجعل :

(أ) $S(Cd^{2+}) > S(K^+)$

(ب) $U(Cd^{2+}) < U(K^+)$

(ج) $E(CdCl_2) > E(KCl)$

وبسبب كون S لأيونات الكادميوم أكبر مما لأيونات البوتاسيوم (علاقة أ) فإن أيونات Cd^{2+} ستبدأ في دخول محلول KCl وهي بذلك ستقع في منطقة المجال الكهربائي الواطئ (علاقة ج) وستكون S لها في هذه المنطقة كالآتي :-

(د) $S(Cd^{2+}) = U(Cd^{2+})\,E(KCl)$

وبما أن (K^+) S أي أن أيونات الكادميوم ستتراجع لتقع خلف أيونات البوتاسيوم. أن تخلف أيونات الكادميوم هذا سيزيد من تركيز محلول $CdCl_2$ الذي يقع تحت الحد الفاصل مباشرة وبالتالي فإن التوصيلية k ستزداد في حين يتناقص المجال الكهربائي E في هذه المنطقة . كما إن زيادة تركيز محلول $CdCl_2$ الذي يقع تحت الحد الفاصل مباشرة سيستمر إلى أن تكون (Cd^{2+}) S قد انخفضت في هذه المنطقة إلى درجة أصبحت عندها مساوية إلى السرعة الانتقالية لأيونات البوتاسيوم (K^+) S فوق الحد الفاصل.

وهكذا فإن أيونات K^+ فوق الحد الفاصل وأيونات Cd^{2+} في المنطقة تحت الحد الفاصل مباشرة ستتحرك بنفس السرعة ويبقى الحد الفاصل محظوظًا وواضحًا. إضافة إلى ذلك فظهور التغير في تركيز محلول $CdCl_2$ عند المنطقة تحت الحد الفاصل مباشرة سيجعله غير معروف في هذه المنطقة وبالتالي ستكون التوصيلية k له غير معلومة أيضًا وبذلك لا نتمكن من قياس (Cd^+) U وإنما نستطيع تحديد قيمة (K^+) U فقط من هذه التجربة أما إذا أردنا قياس (Cl^-) U فيمكننا استخدام محلولي KNO_3 , KCl والجدول التالي يبين بعض القيم العملية للانتقالات الكهربائي لكل من أيوني K^+ , Cl^- وعند تراكيز مختلفة ويتضح من الجدول أن قيم U لكل أيون تنخفض كلما زاد التركيز والسبب يعود الي أن الأيون يحاط بجو من الأيونات المعاكسة له في الشحنة . هذا الجو المعاكس بالشحنة سيقلل من حركة الأيون المعني

الانتقالات الكهربائية لبعض الأيونات الموجبة والسالبة

c/ (mol dm^{-3})	0	0.01	0.10	0.20	1.0
10^5u (K^+)/(cm^2 V^{-1} s^{-1})	(76.2)	71.8	65.4	62.9	56.6
10^5u (Cl^-)/(cm^2 V^{-1} s^{-1})	(79.1)	74.6	68.2	65.6	59.3

ونجد إن كثافة هذا الجو تزداد كلما زاد التركيز. والجدول التالي يبين بعض القيم للانتقالات الكهربائية للأيونات في المحاليل المائية عند درجة الحرارة

الانتقالات الكهربائية للأيونات في المحاليل المائية وعند درجة حرارة

Cations		Anions	
H^+	36.23	OH^-	20.64
Li^+	4.01	F^-	5.70
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	Br^-	8.09
Rb^+	7.92	I^-	7.96
Ag^+	6.42	NO^{-3}	7.40
NH_4^+	7.63	CO_3^{2-}	7.46
Ca^{2+}	6.17	SO_4^{2-}	8.29
Cu^{2+}	5.56	$CH_3CO_2^-$	4.24
La^{3+}	7.21		

وبما أن القوى بين الأيونات تختفي عند التخفيف اللانهائي. لذا تكون مثلاً قيمة (U^o Na^+) نفسها لمحاليل $NaCl$, Na_2SO_4 والخ في حين وجد أنه عند تركيز $0.2\ mol\ dm^{-3}$ لمحلول NaCl المائي عند ضغط 1 atm ودرجة حرارة 25°C بأن :

$$U\ (\ Cl^-\ ) = 65.1 \times 10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$$

وهذه القيمة تختلف قليلاً من القيمة المدونة وعند نفس التركيز لمحلول KCl هذا يعود إلى الاختلاف البسيط في مقدار القوى بين $Na^+\ Cl^-$ مقارنة بتلك الموجودة بين $K^+\ Cl^-$.

وعند النظر في الجدول السابق نرى قيم U^o تقع ضمن المدى $40 \times 10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$ إلى $80 \times 10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$ ولكن أيونا H^+_3O , OH^- يشذان بوضوح. حيث يمتلكان انتقال كهربائي أيوني عالٍ بشكل غير اعتيادي وقد عزيت القيم العالية هنا إلى ميكانيكية القفز Jumping Mechanism التي اقترحها جروتس Grotthuss والتي تتضمن انتقال بروتون من H^+_3O إلى سلسلة من جزيئات الماء المجاورة أما بالنسبة لأيونات OH^- فميكانيكا القفز تتضمن انتقال بروتون من جزيئات ماء إلي أيون OH^-.

أما عند استخدام مذيبات أخري غير الماء فإن هذه الأيونات لا تخضع لميكانيكية كروتس ويتوقع أن تظهر هذه الأيونات في مذيبات أخرى انتقالات كهربائية أيونية تقع ضمن المدى الذي تظهره الأيونات الأخرى .

ونجد أن أهمية السرع والانتقالات الكهربائية للأيونات تكمن في حقيقية ربط الخواص الأيونية هذه إلى الخواص الانتقالية للالكتروليت مثل التوصيلية والانتشار واللزوجة وسنتطرق إليها بعد هذه الأمثلة :-

مثال (11) :

طبقت طريقة الحد الفاصل المتحرك على محلول $0.2\ mol\ dm^{-3}$ المائي لكلوريد الصوديوم الموجود فوق محلول كلوريد الكادميوم عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وقد وجد عند إمرار تيار ثابت مقداره $1.6\ mA$ أن الحد الفاصل تحرك مسافة $10cm$ في $3453s$ في أنبوبة التحلل الكهربائي مساحة مقطعها $0.1115\ cm^2$. أما توصيلية محلول NaCl عند درجة $25^{\circ}C$ هي $2.313 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ احسب الانتقال الكهربائي لأيون الصوديوم .

الحل :

نستخدم معادلة (33) لإيجاد

$$S(Na^+) = \frac{\text{المسافة}}{\text{الزمن}} = \frac{10.0\times10^{-2}\ m}{3453s} = 2.9 \times 10^{-5}\ ms^{-1}$$

ثم نستخدم معادلة (35) لإيجاد

$$E = \frac{I}{kA} = \frac{(1.6\times10^{-3}\ Amp.)}{(2.313\times10^{-1}\ \Omega^{-1}\ m^{-1})(0.1115\times10^{-4}\ m^2)}$$

$$= 6.204 \times 10^2\ V\ m^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (34) لإيجاد

$$U(Na^+) = \;= \frac{S(Na^+)}{E} = \frac{2.9\times10^{-5}\ ms^{-1}}{6.204\times10^2\ Vm^{-1}} = 0.46 \times 10^{-7}\ V^{-1}\ m^2\ s^{-1}$$

مثـــال (12) :

استخدم مجال كهربائي شدته $10V\ cm^{-1}$ في تجربة تحلل كهربائي احسب السرعة الانتقالية لأيونات المغنيسيوم ($S\ (Mg^{2+})$) في الماء تحت تأثير هذا المجال وعند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وضغط $1\ atm$. ثم قارن النتيجة مع سرعة هذه الأيونات في غياب المجال الكهربائي.

علمًا أن الانتقال الكهربائي لأيونات المغنسيوم هي :

$$55 \times 10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$$

الحـــل :

نستخدم معادلة (34) لإيجاد

$$S\ (Mg^{2+}) = U\ (Mg^{2+})\ E$$

$$= (55 \times 10^{-9}\ V^{-1}\ m^2 s^{-1})(10 \times 10^2\ V\ m^{-1}) = 0.55 \times 10^{-5}\ \ V^{-1}\ m^2\ s^{-1}$$

وعند غياب المجال الكهربائي فإن أيونات المغنيسيوم ستمتلك معدل طاقة حركية انتقالية تعطي كالآتي :

$$\frac{3}{2}\ kT = \frac{1}{2}\ mv^2$$

ومنها نكتب :

$$V_{rms} = \left[\frac{3\,kT}{m}\right]^{1/2} = \left[\frac{3\,RT}{m}\right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{3(8.14\,J\,mol^{-1}\ K^{-1})(298\,K)}{(0.012\,kg\,mol^{-1})}\right]^{1/2} = 5 \times 10^2\ ms^{-1}$$

ومن هذه النتائج يتضح أن سرعة انتقال الأيونات إلى القطب هي أقل بكثير من سرعتها الناشئة نتيجة لحركتها العشوائية .

الانتقال الكهربائي للأيونات وعلاقته بالخواص الانتقالية للالكتروليت :

Relation between U+ and the transport properties of Electrolyte :

إن الخواص الانتقالية للالكتروليتات التي مرت علينا سابقًا هي التوصيلية والانتشار واللزوجة وسنتطرق هنا إلى علاقة كل منها بالانتقال الكهربائي للأيونات .

التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني :

إن التيار في محلول الكتروليتي ينشأ من مجموع ما يحمله كل أيون من تيار في المحلول ولنأخذ خلية توصيل فيها محلول الكتروليتي يحتوي على نوعين من الأيونات : أيونات موجبة ذات شحنة $z_+ e$ وأيونات سالبة ذات شحنة $z_- e$ (حيث e تمثل شحنة البروتون). فعندما يسلط فرق جهد بين قطبي الخلية فإن الأيونات ستقع تحت تأثير مجال كهربائي (شدته E) يعمل على تسريعها باتجاه الأقطاب المناسبة لها. فالأيونات الموجبة تتسرع باتجاه الكاثود وهذه الأيونات ستواجه قوة احتكاكية مسلطة عليه من قبل المذيب. هذه القوة تزداد كلما زاد تسريع هذه الأيونات .

وعندما تتساوي قوة المجال الكهربائي(قوة التسريع **Ccelerating Force**) مع قوة الاحتكاك أي قوة التباطؤ **Retarding Force** فإن الأيونات ستنطلق بسرعة ثابتة يرمز لمقدارها بالرمز S_+. وبفترة زمنية **dt** ستقطع هذه الأيونات مسافة مقدارها $S_+ dr$. وإن جميع الأيونات الموجبة الواقعة ضمن هذه المسافة من القطب السالب ستصل ذلك القطب. فإذا كان عدد الأيونات الموجبة هو N_+ في المحلول فإن عدد الأيونات الموجبة الواقعة ضمن هذه المسافة تساوي $N_+ \left(\frac{S_+ dt}{l}\right)$ حيث **l** هي المسافة بين القطبين. وبما أن الأيونات الموجبة تمتلك شحنة $z_+ e$ لذا تكون كمية الشحنة الموجبة dQ_+ المارة خلال مستو (مساحته A) مواز للقطب في زمن **dt** كالآتي :

$$dQ_+ = (z_+ e) \left(\frac{S_+ N_+}{l}\right) dt \qquad \text{...... (38)}$$

ويكون التيار المحمول (يرمز له I_+) معطي كالأتي :

$$I_+ = \frac{dQ_+}{dt} = (z_+ e)\left(\frac{S_+ N_+}{l}\right) \quad \text{...... (39)}$$

أما كثافة التيار المحمول من قبل الأيونات الموجبة (ويرمز له j_+) هو كما يلي :

$$j_+ = \frac{I_+}{A} = (z_+ e)\left(\frac{S_+ N_+}{lA}\right) = (z_+ e)\left(\frac{S_+ N_+}{V}\right) \quad \text{......(40)}$$

وبما أن :

$$\frac{eN_+}{V} = \frac{e(n_+ N)}{V} = \frac{(n_+)F}{V} = (c_+)F \quad \text{......(41)}$$

حيث أن : (N هي عدد أفوجادروا و n_+ عدد مولات الأيونات الموجبة) $N_+ = n_+ N$

(F ثابت فرداي) $F = eN$

(C_+ تركيز الأيونات الموجبة) $c_+ = \frac{n_+}{V}$

ونكتب معادلة (40) بالصيغة التالية :

$$j_+ = z_+ F S_+ c_+ \quad \text{...... (42)}$$

وبنفس الطريقة نكتب للأيونات السالبة :

$$j_- = |z_-| F S_- c_- \quad \text{...... (43)}$$

وتعطي كثافة التيار الكلي j بالمعادلة التالية :

$$j = j_+ + j_-$$

$$= z_+ F S_+ c_+ + |z_-| F S_- c_- \quad \text{...... (44)}$$

وباستخدام معادلة (32) يمكن كتابة المعادلة (44) كالآتي :

$$j = z_+ F (U_+ E) C_+ + |z_-| F (U_- E) c_-$$

$$= (z_+ u_+ c_+ + |z_-| u_- c_-) FE \quad \text{...... (45)}$$

وباستخدام معادلة (82) : $J = k E$ فإن معادلة (45) تصبح بالشكل التالي :

$$k = (z_+ u_+ c_+ + | z_- | u_- c_-) F \qquad ...... (46A)$$

وبصورة عامة لأيون B تكون التوصيلية k_B : $k_B = z_B u_B c_B F_B$

أما التوصيل المولاري لهذا الأيون Λ_B فتعطي كالآتي :

$$\lambda_B = \frac{k_B}{c_B} = \frac{z_B u_B C_B F}{c_B} = z_B u_B F \qquad ...... (46B)$$

فإذا كان عندنا الكتروليت قوي بصيغة $M_{\nu+} X_{\nu-}$ وذو تركيز c فإننا سنكتب :

$$e_+ = v_+ c , c_- = v_- c \qquad ...... (47)$$

ومعادلة التوصيلية (46) تكون :

$$k = (z_+ u_+ v_+ + | z_- | u_- v_-) cF \qquad ......(48)$$

وعند قسمة معادلة (48) على c نحصل على معادلة التوصيل المولاري أي :

$$\frac{k}{c} = \Lambda = (z_+ u_+ v_+ + | z_- | u_- v_-) F \qquad ...... (49)$$

وبعد الاستعانة بمعادلة (46) يمكن كتابة المعادلة أعلاه كما يلي :

$$\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \qquad ......(50)$$

أما إذا كان عندنا الكتروليت ضعيف (كحامض HX ضعيف التأين) درجة تفككـه هـي α ففي هذه الحالة نكتب معادلة (50) بالشكل التالي :

$$\Lambda = (\alpha\lambda_+ + \alpha\lambda_-) = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \qquad ...... (51)$$

مثـــال (13) :

احسب التوصيلية k لمحلول كلوريد الصوديوم ذي التركيز $0.1\ mol\ dm^{-3}$ عند درجة حرارة 25°C علمًا أن الانتقال الكهربائي لأيونات Na^{+} , Cl^{-} عند هذا التركيز هي :

$$u_{+} = u(Na^{+}) = 42.6 \times 10^{-5} \quad V^{-1}\ cm^{2}\ s^{-1}$$

$$u_{-} = u(Cl^{-}) = 68.0 \times 10^{-5} \quad V^{-1}\ cm^{2}\ s^{-1}$$

الحـــل :

نستخدم معادلة (3 – 128) التالية :

$$k = (z_{+}u_{+}v_{+} + |z_{-}|u_{-}v_{-})\,cF$$

للالكتروليت NaCl يكون :

$$z_{+} = |z_{-}| = 1 \quad , \quad v_{+} = v_{-} = 1$$

وعندئذ تختزل المعادلة أعلاه إلى الشكل التالي :

$$k = cF(u_{+} + u_{-})$$

$$k = (0.1 \times 10^{-3}\ mol\ cm^{-3})(96493\ Coulomb\ mol^{-1})$$

$$[(42.6 \times 10^{-5} + 68.0 \times 10^{-5})\ V^{-1}\ cm^{2}\ s^{-1}]$$

$$= 0.01067\ \Omega^{-1}\ cm^{-1} = 0.1067\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

حيث أن

$$\Omega^{1} = \frac{(Coulomb)(s^{-1})}{(Volt)}$$

مثـــال (14) :

التوصيل المولاري لأيون Li^{+} عند درجة حرارة 25°C هي $38.7\ \Omega^{-1}\ cm^{2}\ mol^{-1}$ احسب الانتقال الكهربائي $U(Li^{+})$ ثم ما هي السرعة الانتقالية لهذا الأيون $S(Li^{+})$ عندما يسلط فرق جهد مقداره 10V لقطبي خلية توصيل طولها 1 cm. كم سيستغرق أيون الليثيوم للانتقال من قطب إلى آخر ؟

الحـــل :

نستخدم أولاً المعادلة (46 B) لإيجاد $U_+ \equiv u\,(Li^+)$ وكما يلي :

$$\lambda_+ = z_+ u_+ F$$

$$(38.7\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}) = (1)\ u_+)\ (96493\ C.\ mol^{-1})$$

$$U_+ = 4.01 \times 10^{-4}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1} = 4.01 \times 10^{-8}\ V^{-1}\ m^2\ s^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (8) :

$$E = \frac{|\Delta\varphi|}{l} = \frac{10\,V}{1\,cm} = 10\ V\ cm^{-1}$$

ولإيجاد $S(Li^+) \equiv S_+$ تطبق معادلة (32) :

$$S_+ U_+ E = (4.01 \times 10^{-4}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1})\ (10V\ cm^{-1}) = 4.01 \times 10^{-3}\ cm\ s^{-1}$$

وأخيرًا فإن الزمن t اللازم لأيون الليثيوم أن يستغرقه لقطع المسافة بين القطبين يساوي $\frac{\text{المسافة}}{\text{السرعة}}$ أي :

$$t = \frac{1\,cm}{4.01\times10^{\ 3}\ cm\,s^{-1}} = 0.25 \times 10^3 s = 4.17\ min$$

الأسئلـــة

1- اشرح مع الرسم كيفية قياس التوصيلية للالكتروليت .

2- تكلم بالتفصيل عن التوصيل المكافئ والمولاري .

3- اكتب مذكرة علمية وافية عن التوصيل الأيوني .

4- بين بالشرح ماذا يحدث للالكتروليتات في المحلول .

5- وضح بالتفصيل الحركة الأيونية أي الانتقالات الكهربائية للأيونات .

6- بين بالتفصيل العلاقة بين التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني .

الباب السادس :

علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة

The relation of electric ionic mobility with the Diffusion & the Viscosity

مقدمـــة

أعداد انتقال الأيونات

طرق قيـاس بأعـداد الانتقـال

أولاً: طريقة هيتورف

ثانيًا : طريقة الحد الفاصل المتحرك

تغيـر التوصيـل مـع التركيـز

تغير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة

تطبيقـات علـى قياسـات التوصيـل

أولاً: تعيين قابلية الذوبان للأملاح الشحيحة الذوبان

ثانيًا : تعيين الحاصل الأيوني للماء

ثالثًا: المعايرات بواسطة قياس التوصيل الكهربائي

أ- معايرات الحامض - القاعدة

ب- معايرة تفاعلات الترسيب

رابعًا : تطبيقـات أخـرى

الالكتروليتات الغروية

1- الامتزاز التفضيلي للأيونات

2- طريقة التأين أو التفاعلات الكيميائية

3- طريقة امتزاز المذيب أو أية مادة قطبية أخرى في المحلول

الأسئلـــة

الباب السادس :

علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة

The relation of electric ionic mobility with the Diffusion & the Viscosity

مقدمة :

لقد بينا أن السرعة الانتقالية S لأيون في مجال كهربائي E ترتبط بالانتقال الكهربائي U لذلك الأيون بواسطة المعادلة S = UE وإن القوة المحركة لمثل هذا الأيون هو المجال الكهربائي والذي يساوي التغير في الجهد الكهربائي (بإشارة سالبة). أي : $E = -\frac{\partial \emptyset}{\partial x}$ وبغياب المجال الكهربائي الخارجي. فإن الأيونات يمكنها الانتقال إذا كان موجودًا تغيرًا واختلاف في الجهد الكيميائي μ , Chemical Potential بين أجزاء مختلفة من المحلول حيث أن انتقال مادة تحت تأثير الاختلاف في الجهد الكيميائي أسميناه سابقًا بالانتشار . فإذا رمزنا للقوة المحركة لانتشار جسيم بـ F_D يمكننا أن نكتب (على المحو x) :

$$F_D = -\frac{1}{N}\left(\frac{d\mu}{dx}\right) \qquad \ldots\ldots (1)$$

حيث μ تعود إلى مول واحد من الجسيمات ولذلك قسمنا على عدد أفوجادروا N وبما أن الجهد الكيميائي μ لمحلول مخفف :

$$\mu + \mu^{*} + RT \ln (c \text{ mol dm}^{-3}) \qquad \ldots\ldots (2)$$

التي عند تفاضلها نسبة إلى x تكون :

$$\frac{d\mu}{dx} = RT \frac{1}{N} \frac{dc}{dx} \qquad \ldots\ldots (3)$$

(حيث μ^* مستقلة لا تتغير مع x)

عندئذ نربط معادلتين (1) و (3) لنحصل على :

$$F_D = -\frac{RT}{cN} \frac{dc}{dx} = -\frac{kT}{c} \frac{dc}{dx} \qquad \ldots\ldots (4)$$

أما قانون فك الأول فنعيد كتابته هنا :

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

وبما أن الفيض J تساوي حاصل ضرب سرعة الجسيم للانتشار (v) في تركيزه c

ونكتب المعادلة السابقة كما يلي :
$$vc = -D \frac{dc}{dx}$$

$$v = -\frac{D}{c} \frac{dc}{dx} \qquad \ldots\ldots (5)$$

وعند مقارنة معادلتين (4) و (5) نحصل على :

$$v = -\frac{D}{c} \frac{dc}{dx} = \left(\frac{D}{kT}\right) F_D \qquad \ldots\ldots (6)$$

وهكذا فإذا كانت المحركة للانتشار هي وحدة قوة فإن الجسيمات ستنتشر بسرعة مقدارها $\left(\frac{D}{kT}\right)$. والآن لننظر في الأيونات الواقعة تحت المجال الكهربائي :

تكون القوة المسرعة . Accelerated Force , F_a لهذا الأيونات هي :

$$F_a = ez\,E \qquad \ldots\ldots (7)$$

ويمكن الحصول على المعادلة التالية :

$$S = u|E = \frac{u}{ez} F_a \qquad \ldots\ldots (8)$$

ومنها يتضح أن السرعة لانتقالات الأيونات تحت تأثير وحدة قوة تكون $\left(\frac{u}{ez}\right)$

وعند توحيد معادلتين (6) و (8) يمكننا أن نكتب :

$$\frac{u}{ez} = \frac{D}{kT} \qquad \ldots\ldots (9)$$

أو بالصيغة التالية :

$$D = \frac{ukT}{ez} \qquad \ldots\ldots (10)$$

وهذه المعادلة تعرف بعلاقة اينشتاين **Einstein Relation** وهي تربط معامل الانتشار **D** مع الانتقال الكهربائي الأيوني (u) . وبالاستعانة بمعادلة اينشتاين **(10)** نحصل على ما يلي :

$$\Lambda = \left(\frac{ezD_+}{kT} + \frac{ezD_-}{kT}\right) zF = \frac{z^2eF}{kT}\,(D_+ + D_-) \qquad \ldots\ldots (11)$$

أو :

$$\Lambda = \frac{z^2eNF}{RT}\,(D_+ + D_-) = \frac{z^2F^2}{RT}\,(D_+ + D_-) \qquad \ldots\ldots (12)$$

(حيث أن $= \frac{R}{N}$ (ثابت بولتزمان) k وأن $F = eN$)

وتسمي المعادلة السابقة بعلاقة نسرنست – اينشتاين **Nernst-Einstein Relation**

أما علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني مع اللزوجة (أو معامل اللزوجة) فهي كالآتي : لقد ذكرنا بأن القوة المسرعة F_a للأيونات الواقعة تحت تأثير مجال كهربائي تساوي **ez E**. وتصل الأيونات إلى سرعتها النهائية (S) عندما تتعادل القوة المسرعة مع قوة الاحتكاك F_r التي تساوي **f S** حيث **f** هي معامل الاحتكاك وتساوي حسب قانون ستوك $6\pi r\mu$ وأن **r** هنا تمثل نصف القطر الفعال للأيون .

أي أن :

$$ezE = 6\pi r\mu S \qquad \ldots\ldots (13)$$

ومنها تحصل على :

$$S = \frac{\in zE}{6\pi r\mu} \qquad \ldots\ldots (14)$$

وبما أن $S = UE$ لذا نكتب :

$$u = \frac{ez}{6\pi r\mu} \qquad ......(15)$$

هذه المعادلة عند التخفيف اللانهائي تعرف الاختلاف في قيم الانتقالات الكهربائية للأيونات إلى الاختلافات في قيم أنصاف أقطارها وهذا لا ينطبق هذا بالطبع على أيوني $H^+{}_3O$ و OH^- . فقيم u المنخفضة للأيونات الموجبة مقارنة مما للأيونات السالبة تشير إلى أن الأولى تكون أكثر قابلية على التميؤ من الأيونات السالبة .

والحجم الأصغر للأيونات الموجبة سيساعد على أحاطتها بمجال كهربائي أكثر شدة وبالتالي سيزيد من عدد جزيئات الماء المشدودة معها مقارنة لما يحدث مع الأيونات السالبة. وإن عدد جزيئات الماء التي تتحرك مع الأيون في المحلول تدعي بعدد التميؤ الأولى **Primary Hydration Number** للأيون وندون أدناه في الجدول التالي بعض قيم عدد التميؤ الأولى لبعض الأيونات الموجبة والسالبة :

بعض من أعداد التميؤ الأولية للأيونات

الأيون	Li^+	Na^+	K^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
n_h	5	4	3	4	2	2	1

ويمكن الآن استخدام علاقة اينشتاين (معادلة (10) لربط معامل الانتشار باللزوجة: حيث نعوض مباشرة معادلة (10) في (15) لنحصل على :

$$\frac{ezD}{kT} = \frac{ez}{6\pi r\mu}$$

ومنها نحصل على :

$$D = \frac{kT}{6\pi r\mu} \qquad ......(16)$$

وهذه المعادلة تسمي بعلاقة اينشتاين – ستوكس **Stokes- Einstien Relation** ومنها يتضح أنها لا تعتمد على شحنة الجسيمات المنتشرة ولذلك يمكن استخدامها للجزيئات

المتعادلة وهذا يعني أننا نستطيع استخدام هذه المعادلة لتعيين معامل الانتشار من قياسات اللزوجة مباشرة .

مثال (1) :

أوجد كل من معامل الانتشار والتوصيل المولاري ونصف القطر الفعال لأيون الكبريتات SO^{2-}_4 في محلول مائي مخفف جدًا عند درجة حرارة 25^oC .

علمًا أن : n (لزوجة الماء) $= 1.0 \times 10^{-3}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ لزوجة

الحل :

$$U(SO^{-2}_4) = 8.29 \times 10^{-4}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (10) التالية لإيجاد معامل الانتشار :

$$D_- = \frac{U_- kT}{ez}$$

$$= \frac{(8.29\times10^{\ 8}\ V^{\ 1}\ m^2 s^{\ 1})(1.3807\times10^{\ 23}\ JK^{\ 1})(298\,K)}{(1.6022\times10^{\ 19}\ C)\times2}$$

$$= 1.065 \times 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$$

والآن نأخذ الجزء الخاص بالتوصيل المولاري للأيون السالب من معادلة (12) كما يلي :

$$\lambda(SO^{2+}_4) = \frac{z^2F^2}{RT}(D)$$

$$= \frac{(2)^2(96493\,C\,mol^{\ 1})^2(1.065\times10^{\ 9}\ m^2\ s^{\ 1})}{(8.3144\,JK^{\ 1}\ mol^{\ 1})(298\,K)}$$

$$= 1.6 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

وأخيرًا نستخدم معادلة (16) لإيجاد نصف القطر الفعال لأيون SO^{2-}_4

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{(1.3807\times10^{\ 23}\ JK^{\ 1})(298\,K)}{6\pi(1.0\times10^{\ 3}\ kg\,m^{\ 1}\ s^{\ 1})(1.065\times10^{\ 9}\ m^2\ s^{\ 1})}$$

مثـــال (2) :

أحسب نصف القطر الفعال لأيوني الليثيوم والصوديوم [$r(Li^+)$,$r(Na^+)$] في محلـول مائي مخفف عند درجة حرارة 25°C وقارن بين النتيجتين .

الحـــل :

نأخـذ قـيم ($u(Li^+)$, $u(Na^+)$ ، $u(Li^+) = 4.01 \times 10^{-4}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$ ، $U(Na^+) = 5.19 \times 10^{-4}\ V^{-1}\ cm^2 s^{-1}$ أما لزوجة الماء فهي $1.0 \times 10^{-3}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ (مـن المثال السابق) والآن نطبق معادلة (15) . $r = \dfrac{ez}{6\pi\,\eta u}$

$$r(Li^+) = \frac{(1.6022\times10^{-19}\ C)(1)}{6\pi(1.0\times10^{-3}\ kg m^{-1} s^{-1})(4.01\times10^{-8}\ V^{-1} m^2 s^{-1})}$$

$$= 2.4 \times 10^{-10}\ m = 2.4\ A^o$$

$$r(Na^+) = \frac{(1.6022\times10^{-19}\ C)(1)}{6\pi(1.0\times10^{-3}\ kg m^{-1} s^{-1})(5.19\times10^{-8}\ V^{-1} m^2 s^{-1})}$$

$$= 1.8 \times 10^{-10}\ m = 1.8\ A^o$$

(حيث أن الكولوم $1C = JV^{-1} = kg\ m^2\ s^{-2}\ V^{-1}\ C$) .

إن الحجم الأكبر لأيون الليثيوم يعزي إلى عدد جزيئات الماء المـصاحبة لـه وهـي خمـسة مقارنة مما لأيون الصوديوم حيث تصاحبه أربع جزيئات ماء .

أعداد انتقال الأيونات : Tramsference numbers of ions :

يعرف عدد انتقال أيون بأنه الجزء من التيار الذي ينقله ذلك الأيـون فـإذا رمزنـا لعـدد انتقال أيون A بالرمز t_A فأنه سيعطي كالتالي:

$$t_A = \frac{j_A}{j} \qquad \ldots\ldots (17)$$

حيث j_A تمثل كثافة تيار أيون A أما j فتشير إلى كثافة التيار الكلي ومكتب معادلـة (17) بالصيغة التالية :

$$t_A = \frac{|z_A|FS_A c_A}{j} \quad ...... (18)$$

والآن نعوض عن j ب kE كما يلي :

$$t_A = \frac{|z_A|FS_A c_A}{kE} \quad ...... (19)$$

حيث $S_A = U_A E$ يمكننا إعادة كتابة معادلة (19) بالصيغة التالية :

$$t_A = \frac{|z_A|FU_A c_A}{k} \quad ...... (20)$$

وإذا كان عندنا محلول الكتروليت قوي متكون من نوعين من الأيونات (كان يكـون ذا الصيغة $M^{Z-} \quad X^{Z-}$ حيث لمثل هذا النوع تكون $z_+ c_+ = |z_| c_$ فإن عدد انتقال الأيـون الموجب (ونرمز له t_A) يعطي بالمعادلة التالية :

$$t_+ - \frac{j}{j_+ + j_} = \frac{(z_+ FS_+ c_+)}{(z_+ FS_+ c_+ + |z_|FS_c_)} = \frac{S_+}{S_+ + S_}$$

$$= \frac{U_+ E}{U_+ E + U_E} = \frac{U_+}{U_+ + U} \quad ...... (21)$$

وبنفس الطريقة فإن عدد انتقال الأيون السالب (ونرمز له $t_$) يعطي كالآتي :

$$t_ = \frac{U_}{U_+ + U_} \quad ...... (22)$$

وسيكون عندنا :

$$t_+ + t_ = 1 \quad ...... (23)$$

ويمكـن التعبـير عـن أعـداد الانتقـال بدلالـة التوصـيل المـولاري الأيـوني حيـث $\lambda_+ = |Z_+| U_+ F$ (علمًا أن لهذا النوع مـن الالكتروليـت يكـون $z = |z_| = z_+$) يمكننـا كتابة معادلتي (21) و (23) بالأشكال التالية :

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda} \quad ......(24)$$

وكذلك :

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \quad ......(25)$$

أو بمعادلة واحدة نكتب :

$$\lambda_+ = \Lambda t_+ \quad ......(26)$$

وهكذا إذا كانت أعداد الانتقال معلومة فإنه يمكن حساب قيم التوصيل الأيوني وبالتالي الانتقال الكهربائي الأيوني من التوصيل المولاري للمحلول وندون قيمًا لأعداد انتقال الأيونات الموجبة عند درجة حرارة 25^o C لبعض الالكتروليتات عند تراكيز مختلفة في الجدول التالي :

أعداد انتقال الأيونات الموجبة عند درجة حرارة

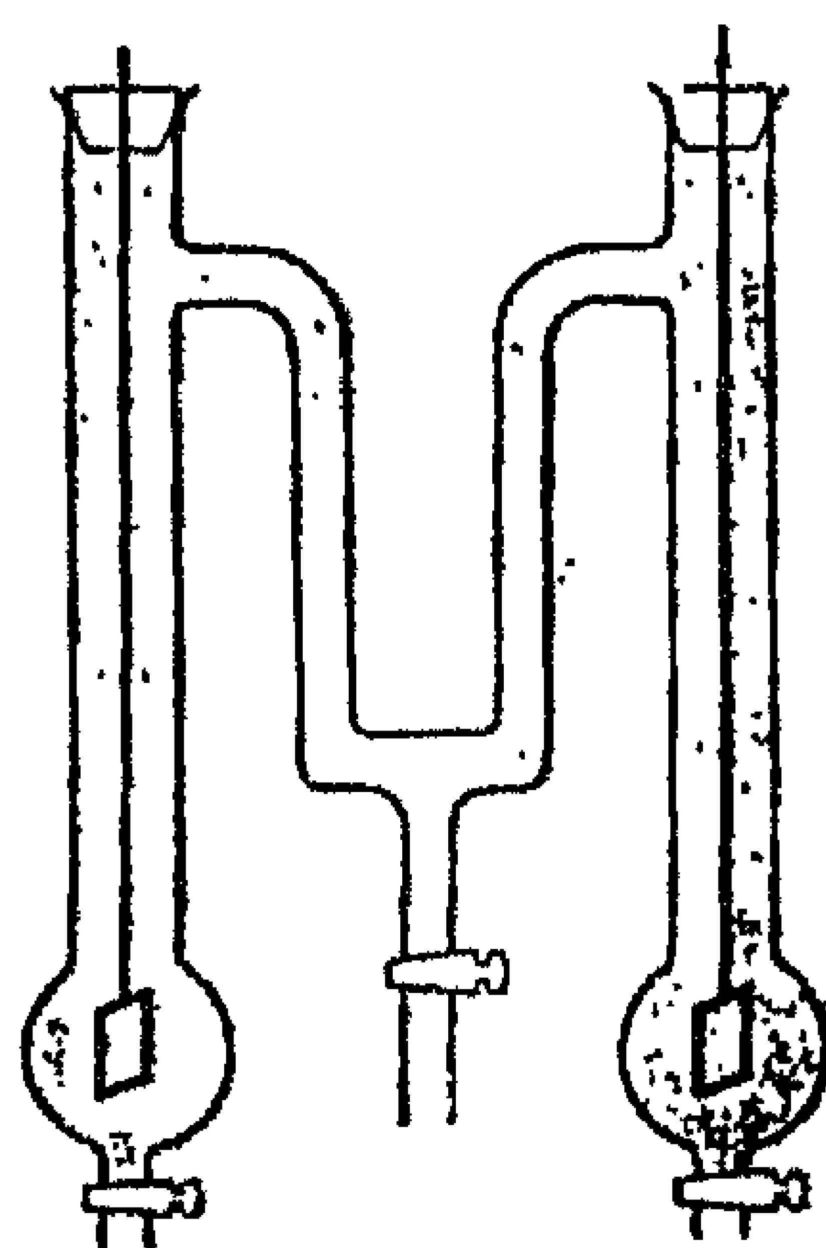
Normality	HCl	NaCl	KCl	LiCl	$BaCl_2$	NaOH
0	0.821	(0.394)	0.491	0.336	0.443	0.290
0.01	0.825	0.392	0.490	0.329	0.440	0.203
0.05	0.829	0.388	0.490	0.321	0.432	0.189
0.10	0.831	0.385	0.490	0.317	0.425	0.183
0.50	....	....	0.489	0.300	0.399	0.169
1.00	....	....	0.488	0.287	0.379	0.163

وتوجد عدة طرق لقياس أعداد الانتقال. نشير إليها باختصار وهي :-

طرق قياس بأعداد الانتقال :

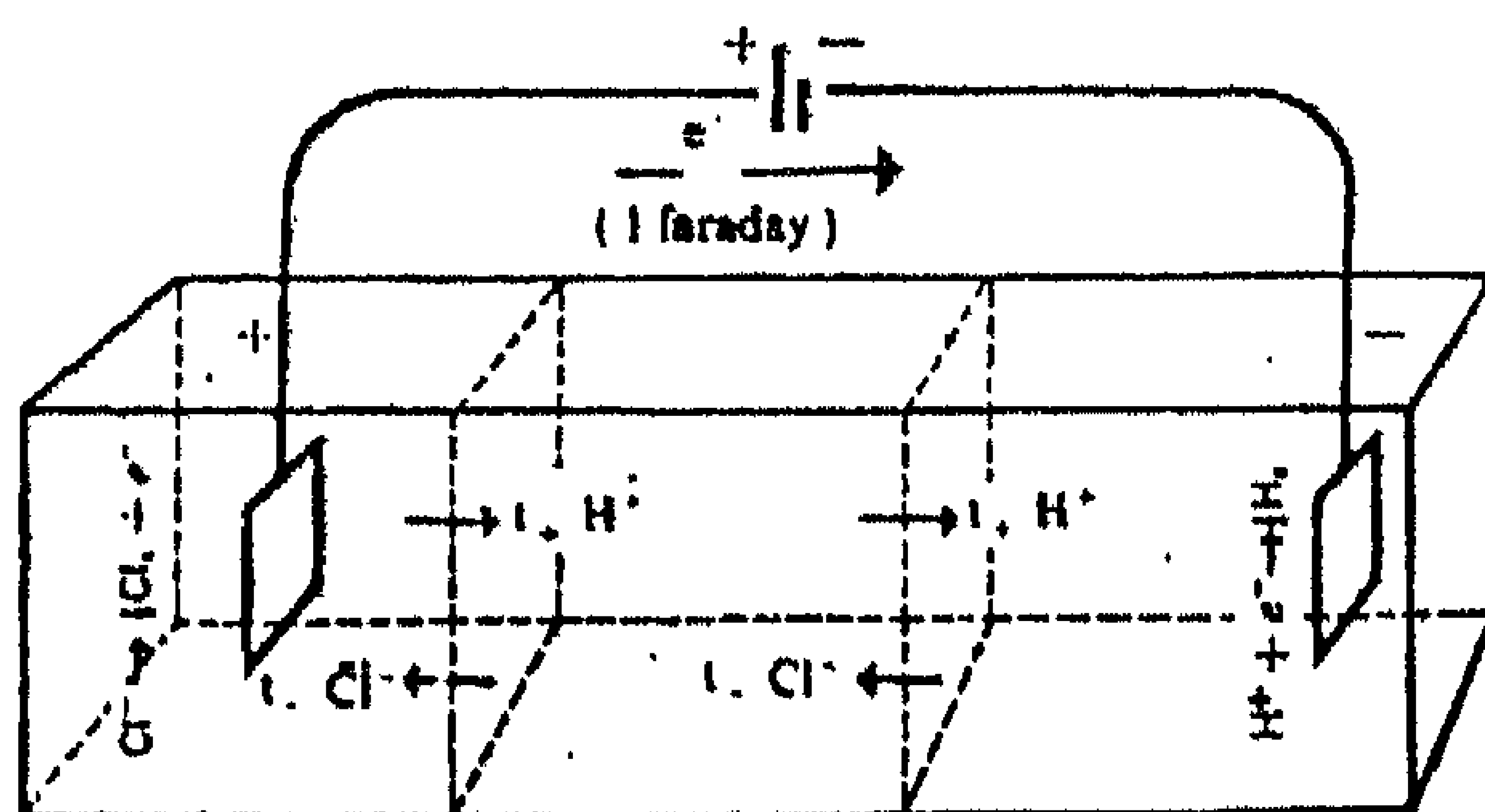
أولاً: طريقة هيتورف : Hittorf Method :

استخدم هيتورف خلية كما بالشكل التالي مكونة من ثلاث حجيرات كل منها يحتوي على صنبور للمساعدة في تنزيل المحلول بعد مرور التيار من أجل تحليل المحلول وبالتالي إيجاد أعداد الانتقال :



أجهزة اعداد الانتقال لهتورف

ولتوضيح ما يجري في هذه الخلية ننظر في الشكل التالي الذي يؤشر الحجيرات الثلاثة بخطوط متقطعة . أما المحلول الالكتروليتي المستخدم هو محلول HCl .



ايجاد اعداد الانتقال وفقا لطريقة هتورف

وإذا كانت Q تمثل كمية الشحنة الكلية أو كمية الكهربائية وهي تساوي التيار × الزمن ، المارة خلال التجربة. فإن كمية تساوي $\frac{Q}{z_+ F}$ من الأيونات الموجبة ستطرد عند الكاثود وبنفس الوقت تنتقل كمية تساوي $t_+ \left(\frac{Q}{z_+ F}\right)$ من الأيونات الموجبة إلى منطقة الكاثود.

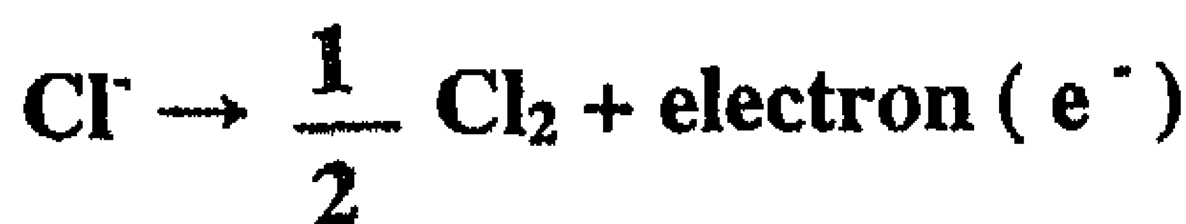
وبذلك فإن التغير النهائي Δn_L في كمية الأيونات الموجبة (أيونات H^+ التي لها $z_+ = 1$) بالقرب من الكاثود تكون :

$$\Delta n_L (H^+) = - \left(\frac{Q}{z_+ F} \right) + t_+ \frac{Q}{z_+ F} \qquad = (- 1 + t_+) \left(\frac{Q}{F} \right)$$

$$= - t_- \left(\frac{Q}{F} \right) \qquad \ldots\ldots (27)$$

وهكذا يمكننا بعد قياس التغير في مولات أيونات الهيدروجين قبل وبعد التحلل الكهربائي في حجيرة الكاثود من الحصول على قيمة t_- .

وبنفس الطريقة أعلاه نتبع الأيونات السالبة (Cl^-) في حجرة الأنود ، حيث نتوقع طرد $\frac{Q}{|z_-|F}$ (وهنا $|z_-| = 1$) من الأيونات السالبة كما هو موضح في تفاعل القطب الآتي :



$$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + \text{electron} (e^-)$$

ونتوقع أيضًا انتقال $t_- \left(\frac{Q}{|z_-|F}\right)$ من هذه الأيونات إلى منطقة الأنود وبذلك سيكون التغير النهائي Δn_R في كمية الأيونات السالبة في حجيرة الأنود كالتالي:

$$\Delta n_R (Cl^-) = - \left(\frac{Q}{F} \right) + t_- \left(\frac{Q}{F} \right) \qquad = - (- 1 + t_-) \left(\frac{Q}{F} \right)$$

$$\Delta n_R (Cl^-) = - t_+ \left(\frac{Q}{F} \right) \qquad \ldots\ldots (28)$$

وهذا يعني أنه عندا نقيس التغير النهائي في مولات أيونات الكلوريد في حجيرة الأنود ستتمكن عندئذ من الحصول على t_+ . وبالإضافة إلى ما ذكر أعلاه ، نود أن نشير إلى أنه لا

يوجد أي تغير في عدد مولات H^+ أو Cl^- في الحجيرة الوسطي . أما مقدار الشحنة Q فيمكن قياسها بواسطة كولوميتر Coulometer .

ثانيًا : طريقة الحد الفاصل المتحرك : Moving – Boundary Method :

نفترض أن الحد الفاصل يتحرك مسافة x عند مرور كهربائية مقدارها Q كولوم عندئذ ستكون عدد مولات الأيونات المنتقلة (نتيجة لمرور $\frac{Q}{F}$ من الكهربائية) مساويًا إلى $\frac{Q}{z_+ F}\ t_+$ حيث z_+ تمثل شحنة الأيونات الموجبة وإذا كانت هذه الأيونات الموجبة عند تركيز c ، عندئذ سيكون حجم المحلول المتحرك بواسطة الحد الفاصل مساويًا إلى $\frac{\text{عدد مولات الأيونات الموجبة}}{\text{التركيز}} = \left(\frac{Q}{z_+ c F}\right) t_+$ هذا الحجم يكافي المسافة x التي قطعها الحد الفاصل مضروبًا في المساحة A للمقطع العرضي للأنبوبة : أي أن

$$t_+ \left(\frac{Q}{z_+ c F}\right) = xA$$

أو بعد ترتيبها :

$$t_+ = \frac{x A F e z_+}{Q}$$

مثـال (1) :

إذا كان التوصيل المولاري لمحلول 0.05 M من KCl هو $0.013337\ \Omega^{1-}\ m^2\ mol^{-1}$ عند درجة حرارة 25°c فأوجد التوصيل المولاري والانتقالات الكهربائية لأيوني K^+ , Cl^- علمًا أن عدد انتقال أيون K^+ يساوي 0.4899 عند هذا التركيز .

الحـل :

$t_- = 1 - t_+ = 0.5101$ (عدد انتقال Cl^-) نستخدم معادلة (26) لحساب التوصيل المولاري لأيوني K^+ (λ_+) , Cl^- (λ_-) .

$$\lambda_+ = \Lambda t_+ = (0.013337\Omega^{-1})(0.49599) = 0.0653\Omega^{-1}\ m^2 mol^{-1}$$

$$\lambda_+ = \Lambda t_- = (0.013337\Omega^{-1})(0.5101) = 0.0680\Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

والآن نستخدم المعادلة التالية :

$$\lambda_+ = u_+ | z_+ | F$$

وهنا تكون $z_+ = | z_- | = 1$ عندئذ نكتب :

$$u_+ = \frac{\lambda_+}{F} = \frac{(0.0653\,\Omega\ ^{1}\,m^2\,mol\ ^{1})}{(96493\,C\,mol\ ^{1})} \qquad = 0.677 \times 10^{-6}\ V^{-1}\,m^2\,s^{-1}$$

$$u_- = \frac{\lambda_-}{F} = \frac{(0.0680\,\Omega\ ^{1})}{(96493\,C\,mol\ ^{1})} \qquad = 0.704 \times 10^{-6}\ V^{-1}\,m^2\,s^{-1}$$

(حيث أن : $\Omega^{-1} = \frac{C.s\ ^{1}}{V}$)

<u>مثــال (2) :</u>

تم تحليل محلول حامض HCl كهربائيًا في خلية هتورف المحتوية على قطبين بلاتين. وقد وجد أن حجيرة الكاثود تحتوي على 0.177 g من أيونات الكلوريد قبل عملية التحلل الكهربائي و 0.163 g بعد هذه العملية. وكان مربوطًا بهذه الخلية كولوميتر الفضة الذي حدث فيه ترسيب 0.2508 g من الفضة. فما هي أعداد الانتقال لأيونات H^+ , Cl^- .

<u>الحــل :</u>

نجد أولاً التغير في عدد المولات Δn لأيونات Cl^- وكما يلي :

$$\Delta n = \frac{(0.177 \quad 0.163)\,g}{35.5\,g\,mol\ ^{1}} = 0.4 \times 10^{-3}\ mol$$

ثم نجد مقدار الشحنة Q المارة في الخلية وذلك باستخدام قانون فرداي العام كالآتي :

$$\frac{w_{(Ag)}}{e_{(Ag)}} = \frac{Q}{F}$$

$$\frac{0.2508}{107.9} = 0.2 \times 10^{-2}\ equiv. = 0.2 \times 10^{-2}\ mol = \frac{Q}{F}$$

عند الكاثود تنتقل كمية تساوي $\left(\frac{Q}{F}\right)$ t_- من أيونات Cl^- من منطقة الكاثود إلى منطقة الأنود. وسيكون التغير النهائي Δn_L في كمية (مولات) الأيونات السالبة بالقرب من الكاثود كالآتي :

$$\Delta n_L (Cl^-) = - t_- \left(\frac{Q}{F}\right)$$

والإشارة السالبة الموجودة قبل عدد الانتقال في هذه المعادلة تشير إلى النقصان في أيونات Cl^- في منطقة الكاثود . والآن نعوض في هذه المعادلة لإيجاد t_- وكما يلي :

$$t_- = \frac{\Delta n_L}{Q/F} = \frac{0.4\times10^{3}}{0.2\times10^{2}} = 0.2$$

$$t_+ = t_- = 1 \qquad\qquad t_+ = 1 - 0.2 = 0.8$$

مثال (3) :

طبقت طريقة الحد الفاصل المتحرك على المحلول المائي $33.27\ m\ mol\ dm^{-3}$ من $GdCl_3$ عند درجة حرارة 25^oc باستخدام $LiCl$ كمحلول تابع. وعند إمرار تيار ثابت مقداره $5.594\ mA$ تحرك الحد الفاصل بين علامتين على الأنبوبة في زمن مقداره $4406\ s$. أما حجم المحلول بين هاتين العلامتين فقد وجد بأنه يساوي $1.11\ cm^3$ أوجد أعداد الانتقال للأيونات الموجبة والسالبة في محلول $GdCl_3$.

الحل :

التركيز c هو

$$c = 33.27 \frac{m\,mol\,(\text{ملي مول})}{dm^3} = 33.27 \frac{mol}{m^3}$$

نستخدم معادلة (29)

$$t_+ = \frac{F(xA)cz_+}{Q} = \frac{F(V)cz_+}{I\,x\,t\,(\text{الزمن})}$$

حيث أن $xA = V = 1.11\ cm^3$. أما Q فتساوي الزمن (t) في التيار I .

$$t_+ = \frac{(96496\, c\, mol^{\ 1})(1.11\times10^{\ 6}\ m^3)(33.27\, mol\, m^{\ 3})(3)}{(5.594\times10^{\ 3}\ Amp.)(4406 s)} = 0.4337$$

$$t_+ + t_- = 1 \qquad t_- = 1 - 0.4337 = 0.5663$$

تغير التوصيل مع التركيز:

Variation of Conductance with Concentration :

إن الزيادة الحادة في التوصيل المولاري لاكتروليت ضعيف التي تحصل كلما اقترب التركيز من الصفر يعود بالأساس إلى الزيادة العالية في درجة تفكك تلك الالكتروليت كلما اقترب التركيز من الصفر .

أما بالنسبة للالكتروليتات القوية (غير تلك ذي الصيغة $M^{z+}X^{z-}$ 1 : 1) Electrolyte فإن جزءًا من النقصان في Λ عند زيادة c يعود إلى تكوين الأزواج الأيونية Ion – Pairs التي من شأنها تخفيض التراكيز الأيونية وبصورة عامة تظهر الالكتروليتات القوية جميعًا نقصانًا في Λ كلما ازداد التركيز c. هذا الانخفاض ينشأ من القوى الموجودة بين الأيونات .

من المعادلة التالية : $\lambda_\pm = |z_\pm| F u_\pm$ يتضح أن التوصيل المولاري الأيوني $\lambda_\pm$ يعتمد على الانتقال الكهربائي الأيوني $U_\pm$ (الذي يعبر عنه: $S_\pm = U_\pm E$) فهذا يعني (فرضاً) أنه إذا كان الانتقال الكهربائي الأيوني لا يعتمد على التركيز فإن التوصيل المولاري الأيوني لا يعتمد على التركيز أيضًا . وعلى أية حال فإن السرعة النهائية الأيونية S تعتمد على التركيز للسببين التاليين :

أولاً : إن كل أيون في محلول يكون محاطًا بعدد كبير من الأيونات المعاكسة له بالشحنة، هذا التجمع في الأيونات يدعي الجو الأيوني Ion Atmosphere الذي يحيط الأيون المركزي المعاكس له بالشحنة. ولنفترض أن الأيون المركزي هو موجب . والآن ما هو تأثير المجال الكهربائي المسلط على هذه الأيونات ؟

ونجد أن الأيون الموجب يتحرك في اتجاه والأيونات السالبة في الجو الأيوني تتحرك بالاتجاه المعاكس. أي أن الأيون المركزي يحاول التخلص من الجو الأيوني المحيط به. أن تحرك الأيون المركزي هذا خلال المحلول سيصاحبه باستمرار إعادة بناء الجو الأيوني المعاكس له بالشحنة ولكن هذا يتطلب وقت من الزمن ، هذا يعني أن الأيون المركزي خلال حركته يكون دائمًا محاط بجو أيوني غير كامل التكوين يدعي جو عد التناظر **Asymmetric Ion Atmosphere** .

وإن التجاذب الكهربائي بين هذا النوع من الجو الأيوني والأيون المركزي سيخفض من سرعة الأخير، وإن هذا التأثير يدعي تأثير عدم التناظر **Asymmetric Effect** ويدعي أحيانًا بتأثير الاسترخاء **Relaxation** .

وعندما يزداد التركيز فإن كثافة الأيونات في الجو الأيوني ستزداد، وهذا سيؤدي إلى نقصان أكثر في الانتقال الكهربائي الأيوني من قبل هذا التأثير .

ثانيًا: إن أيونات الجو الأيوني المتحركة في اتجاه معاكس لحركة الأيون المركزي ستقوم بنقل جزيئات التميؤ المرتبطة بها. وهو الأمر الذي سيسبب في ظهور حركة للمذيب في المنطقة القريبة من الأيون المركزي معاكسة في الاتجاه لحركة الأيون المركزي هذه الظاهرة التي تعرف بالتأثير الكهروفوريتي **Electrophoretic Effect** ستعمل على إبطاء أو إعاقة حركة الأيون المركزي .

وهكذا يتضح أن تأثير عدم التناظر يقوم بتخفيض القوة الكهربائية على الأيون وإن التأثير الكهروفوريتي يزيد من مقاومة المذيب لحركة الأيون المركزي وكلا التأثيرين يخفضان السرعة النهائية **S** والانتقال الكهربائي الأيوني **U** . وعندئذ فإن Λ ,λ سيتناقصان كلما ازداد التركيز .

إن أول محاولة لتفسير هذه النتيجة نظريًا زودتنا بها نظرية ديباي – هيكل **Debye – Huckel Theory** التي تطورت فيما بعد من قبل أونساكر **Onsager** لتعطي تقديرًا كميًا للتأثيرين المشار إليهما أعلاه وهذا يقودنا إلى قانون أونساكر المحدد **Onsager lirniting Law** .

$$\Lambda = \Lambda^{o} - (A + B\Lambda^{o}) I^{1/2} \qquad ...... (30)$$

حيث A , B كميات ثابتة تعتمد على الخواص الكهربائية ودرجة حرارة المحلول (وتدعي بمعاملات دباي – هيكل – أونساكر . أما I فتمثل القوة الأيونية **Ionic Strength** للمحلول وهي تعطي بالمعادلة التالية :

$$I = \frac{1}{2} = \sum_i m_i z_i^2 \qquad ...... (31)$$

فمثلاً نحسب I لمحلول 0.01 molal من KCl كما يلي :

$$I = ½ [0.01 (+ 1)^2 + 0.01 (- 1)^2] = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$$

إما إذا كان التركيز معطي بشكل تركيز مولاري c (وليس مولالي m) عندئذ يمكننا أن نكتب المعادلة التالية (للمحاليل المخففة) :

$$I = ½ \sum_i m_i z_i^2 \approx \frac{1}{2\rho_o} \sum_i c_i z_i^2 \qquad ...... (32)$$

حيث po هي كثافة المذيب .

ومن هذا يتضح أنه لا لكتروليت من نوع $M^{z+} X^{z-}$ تكون القوة الأيونية مساوية للتركيز. وبذا لهذا النوع من الالكتروليتات تصبح معادلة (30) كما يلي:

$$\Lambda = \Lambda^{o} - (A + B\Lambda^{o}) c^{1/2}$$

وتنطبق هذه المعادلة على المحاليل المخففة جدًا . أما A , B فهنا تعطي كالآتي :

$$A = \frac{82.5}{\eta(\varepsilon_r T)^{1/2}} \qquad B = \frac{8.204\times10^5}{(\varepsilon_r T)^{3/2}}$$

حيث η, ε_r يمثلان ثابت العزل الكهربائي **Dielectric Constant** ولزوجة المذيب على التوالي T ، هي درجة الحرارة المطلقة .وفي الجدول التالي ندون قيما للمعاملات A , B عند درجة حرارة 25°c ولمذيبات متنوعة .

معاملات ديباي هيكل – أونساكر لاكتروليتات

Solvent	A	B	Solvent	A	B
Water	60.20	0.229	Acetone	32.8	1.63
Methanol	156.1	0.923	Nitromethane	125.1	0.708
Ethanol	89.7	1.83	Nitrobenzene	44.2	0.776
Acetonitrile	22.9	22.9			

مثـــال (4) :

في دراسة للالكتروليتات القويـة في محاليلهـا المخففـة عـبر عـن التغـير بـين التوصـيل المولاري مع التركيز بالعلاقة التالية :

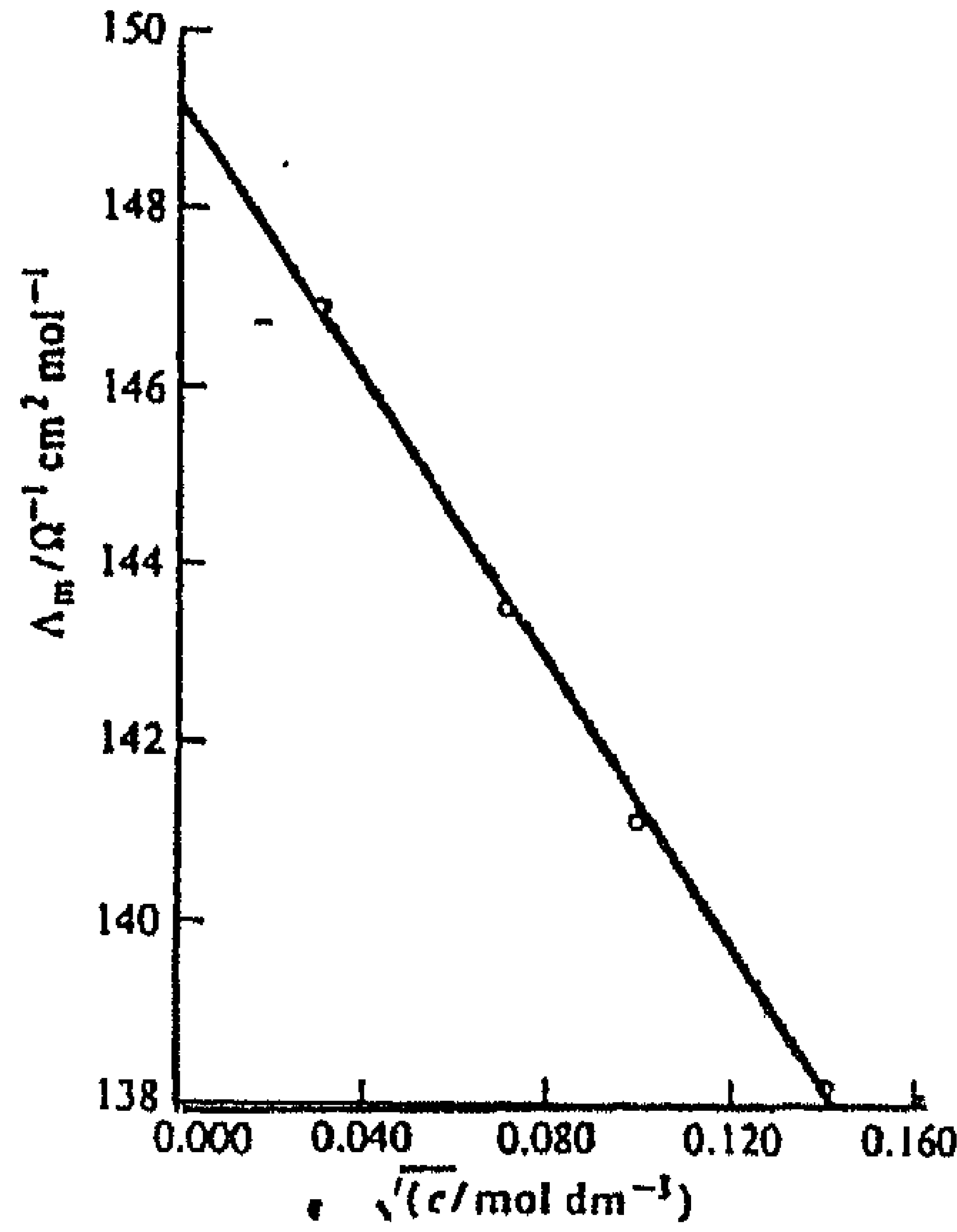
$$\Lambda = \Lambda^{o} - Lc^{1/2}$$

حيث L يسمى معامل كولراوش . فإذا كانت النتائج المدونة أدناه قد تم الحصول عليها للمحلول المائي من KCl أوجد قيمة L التجريبية ثم أوجـد قيمتـه النظريـة التـي يمكـن أن تعطيها معادلة أونساكر (33) .

$c\ (mol\ dm^{-3})$	0.001	0.005	0.010	0.020
$\Lambda\ (\Omega^{-1}\ cm^{2}\ mol^{-1})$	146.9	143.5	141.2	138.2

الحــل :

نرسم قيم التوصيل المولاري مقابل الجذر التربيعي لقيم التراكيز ماذا نحصل مـن هـذا الرسم البياني ؟ الجواب نحصل على



1) Λ^o (التوصيل المولاري عند التركيز صفر وذلك بعد مد الخط البياني ليقطع محور التوصيل المولاري ووجد أن: $\Lambda^o = 149.3\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$.

2) L (معامل كولراوش) وذلك لأن ميل الخط البياني (الذي وجد أنه يساوي 79.14 -) يساوي L – .

أي أن : $L = 79.14\ (\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}) / mol\ dm^{-3})^{1/2}$.

والآن عند مقارنة معادلة كولراوش مع معادلة أونساكر (3 – 165) يتبين أي

$$L. = A + B\Lambda^o$$

لذ سنرى صحة ذلك ، نأخذ قيم A , B من الجدول (13) , Λ^o من الجدول (5) وهي :

$A = 60.2\ (\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}) / (mol\ dm^{-3})^{½}$

$B = 0.229\ (mol\ dm^{-3})^{-½}$, $\Lambda^o = 149.8\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

وإذن سيكون :

$A + B\Lambda^o = 60.2 + (0.229)(149.8)$

$= 94.4\ (\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}) / (mol\ dm^{-3})^{½}$

وعندئذ فإن القيمة النظرية لمعامل كولراوش حسب ما تعطيه معادلة أونساكر هي $L = 94.0\ (\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}) / (mol\ dm^{-3})^{1/2}$ وهذه النتيجة لا أس بها إذا أخذنا بنظر الاعتبار الصعوبات النظرية التي يمكن مواجهتها عند التعامل مع أنظمة في غاية التعقيد نظرًا لتعدد التأثيرات المتبادلة بين الأيونات .

تغير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة :

The Variation of molar conductivity with temperature :

بصورة عامة تزداد التوصيلات المولارية للالكتروليتات والأيونات بازدياد درجة الحرارة. ويمكن تقدير اعتمادية التوصيل المولاري الأيوني λ_i (للأيون i) على درجة الحرارة وذلك بتعويض في المعادلة :

$$u_i = \frac{e|z_i|}{6\pi r_i \eta}$$

والمعادلة التالية : $\lambda_i = u_i\,|z_i|\,F$

لنحصل على :

$$\lambda_i = \frac{e z_i^2 F}{6\pi r_i \eta} \qquad \text{...... (34)}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين نكتب :

$$\ln \lambda_i = \ln \frac{e z_i^2 F}{6\pi r_i \eta} - \ln \eta \qquad \text{...... (35)}$$

وبأخذ التفاضل لطرفي المعادلة (65) نسبة إلى درجة الحرارة T ينتج لنا:

$$\frac{d \ln \lambda_i}{dT} = - \frac{d \ln \eta}{dT} = - \frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} \qquad \text{...... (36)}$$

ولنأخذ قيم معامل اللزوجة للماء (عند 1 atm) المدونة أدناه :

Temp درجة الحرارة	297 K	298 K	299 K
$\eta\ (10^{-3}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1})$	0.9111	0.8904	0.8705

لنرى ما تعطيه معادلة (36) للماء عند درجة حرارة 25°c أي :

$$\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} = \frac{1}{(0.8904)}\frac{(0.8705 \quad 0.9111)}{2K} = -\,0.023\ K^{-1}$$

وهكذا تتنبأ معادلة (3 – 168) بأن $\frac{d\ln\lambda_i}{dT} = 0.023\ K^{-1}$ في الماء عند درجة حرارة 25°c وهذه القيمة مقبولة عند مقارنتها مع القيم العملية التي تتراوح من $0.018\ K^{-1}$ إلى $0.022\ K^{-1}$ لمعظم الأيونات في الماء عند 25°c (باستثناء أيوني H_3O^+ , OH^- التي تكون القيم لها $0.014\ K^{-1}$ و $0.016\ K^{-1}$ على التوالي .

تطبيقات على قياسات التوصيل :

Application of Conductance measurements :

حاليا تركزت استخداماتنا لقياسات التوصيل من أجل دراسة طبيعة الالكتروليتات في المحلول . وسنتطرق هنا إلى عدد من التطبيقات على قياسات التوصيل لبعض من المسائل الكيميائية .

أولاً: تعيين قابلية الذوبان للأملاح الشحيحة الذوبان :

Determination of Solubilities of Sparingly Soluble Salts :

هناك العديد من الأملاح التي يكون ذوبانها في الماء شحيحًا مثل AgCl و PbS والخ . وهو الأمر الذي يجعل من استخدام طريقة التحلل الكيميائي لإيجاد قابليات ذوبانها ليس أمرًا سهلاً. وفي الوقت نفسه تساعدنا قياسات التوصيل لمحلول مشبع من هذا النوع من الأملاح من الحصول على معلومات عن تركيز الأيونات المكونة للملح. فلنأخذ AgCl مثالاً لنا :

وجدت k (التوصيلية) عند درجة حرارة 25°c للملح بأنها تساوي $2.28 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$ (هذه التوصيلية يحصل عليها من من توصيلية المحلول $K_{Soln'}$ مطروحًا منها توصيلية الماء K_{Water} أي أن : $K_{AgCl} = K_{Soln} - K_{Water}$.

أما التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي Λ^o فيتم الحصول عليه من قياسات تجري على الالكتروليتات لها قابلية على الذوبان: وهكذا فإن :

$$\Lambda^o = \lambda^o_{Ag} + \lambda^o_{Cl^-}$$

$$= 6.192 \times 10^{-3} + 7.635 \times 10^{-3} = 13.827 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

وبما أن قابلية الذوبان لـ AgCl شحيحة لذا يكون التوصيل المولاري Λ لمحلول مشبع من هذا الملح لا يختلف كثيرًا عن التوصيل المولاري له عند التخفيف اللانهائي أي :

$$\Lambda = \frac{10^{\ 3}k}{c} = \Lambda^o$$

أو أن :

$$c = \frac{10^{\ 3}k}{\Lambda^o} = \frac{10^{\ 3}(2.28 \times 10^{\ 4}\ \Omega^{\ 1}\ m^{\ 1})}{(13.827 \times 10^{\ 1}\ \Omega^{\ 1}\ m^2\ mol^{\ 1})} = 1.65 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

وعندئذ يمكننا أن نحسب ثابت حاصل الإذابة الكلاسيكي K_3 كما يلي :

$$K_3 = [Ag^+][Cl^-] = c^2$$

$$= (1.65 \times 10^{-5}\ mol\ dm^{-3})^2 = 2.72 \times 10^{-10}\ mol^2\ dm^{-6}$$

أما ثابت حاصل الإذابة الثرموديناميكي K_{th} فيعطي بالمعادلة التالية :

$$K_{th} = a(Ag^+)\, a(Cl^-) \qquad = \gamma^2_{\pm}[Ag^+][Cl^-]$$

وهنا يمكن اعتبار الثابت الكلاسيكي عمليًا مساويًا للثابت الثرموديناميكي لأنه عندما يكون المحلول مخفف جدًا فإن معدل معامل الفعالية الأيونية $\gamma_{\pm}$ يمكن اعتبارها مساوية لواحد .

ثانيًا : تعيين الحاصل الأيوني للماء : Determination of ionic product water :

وجد أن أقل توصيلية (عند درجة حرارة 25°c) يمكن الحصول عليها مع الماء النقي جيدًا هي $5.5 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$ وهي تعزي لتركيز التوازن الأيوني H_3O^+ , OH^- . أما

التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي Λ^o فتعطي كالآتي :

$$\Lambda^o = \lambda^o_{H3} + {}_O \lambda^{o-}_{OH}$$

$$= (34.96 \times 10^{-3}) + (19.91 \times 10^{-3}) = 54.87 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

وعلى اعتبار الماء محلولاً مخففًا جدًا للأيونات H_3O^+ و OH^- يمكننا عندئذ نكتب :

$$\Lambda \quad = \quad \Lambda^o = \frac{10^{\ 3} k}{c}$$

$$c \quad = \quad \frac{10^{\ 3} (5.5\times10^{\ 6}\ \Omega^{\ 1}\ m^{\ 1})}{(54.87\times10^{\ 3}\ \Omega^{\ 1} m^2\ mol^{\ 1})} 1.002 \times 10^{-7}\ mol\ dm^{-}$$

وعندئذ يتعين الحاصل الأيوني K_ω للماء كالآتي :

$$k_\omega = [\ H_3O^+\ ]\ [\ OH^-\ ] = c^2$$

$$= (1.002 \times 10^{-7}\ )^2 = 1.004 \times 10^{-14}\ mol^2\ dm^{-6}$$

ويمكن استخدام قيم الانتقال الكهربائي الأيوني لكل من H_3O^+ , OH^- لتعيين الحاصل الأيوني للماء وكالآتي : نستخدم معادلة 3 – 128

$$k \quad = \quad (z_+ u_+ v_+ + | z_- | u_- v_-)\ cF$$

وبالنسبة لأيوني H_3O^+ , OH^- يكون : $v_+ = v_- = 1$, $z_+ = | z_- | = 1$

ولذا تختزل المعادلة أعلاه إلى الصيغة التالية : $k = (u_+ + u_-)\ cF$

نحصل على قيم u_{H^+3O} , u_{OH} وعندئذ يكون :

$$5.5 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ m^{-1} = [\ (36.23 \times 10^{-8} + 20.64 \times 10^{-8})\ v^{-1}\ m^2\ s^{-1}\ ]$$
$$(c)\ (96493\ Coulomb\ mol^{-1})$$

ومنها نحصل على :

$$c = 1.002 \times 10^{-4}\ mol\ m^{-3} = 1.002 \times 10^{-7}\ mol\ dm^{-3}$$

وسيكون الحاصل الأيوني (مثلما هو مذكور أعلاه) :

$$k_{\omega} = [H_3O^+][OH^-] = (1.002 \times 10^{-7})^2$$

$$= 1.004 \times 10^{-14}\ mol^2\ dm^{-6}$$

ثالثا : المعايرات بواسطة قياس التوصيل الكهربائي: Conductometric Titrations

تمتاز هذه الطريقة عن طرق المعايرة التي تستخدم دلائل بكون الأخيرة تعتمد على تغير اللون لذا فإن وجود أي مؤثر يعمل على حجب هذا اللون كما هو الحال في المحاليل الغروية أو المحاليل الشديدة التلون سيؤدي إلى ظهور خطأ في نتيجة التحليل إضافة إلى ذلك قد يأتي الخطأ من الشخص المحلل نفسه الذي يعتمد على بصره في تمييز اللون .

إن التغير الحاصل في قيم التوصيلية الكهربائية k عند إضافة المادة المعايرة يعتبر طريقة جيدة لمتابعة عمليات المعايرة . وبصورة عامة تظهر نقطة التعادل عندما يحصل تغير مفاجئ في انحدار المنحني المرسوم بين قيم التوصيلية الكهربائية وبين حجم المادة المعايرة. وبصورة عامة تعتمد الخطوط البيانية على طبيعة المواد المتفاعلة في عمليات المعايرة. ولنأخذ بعض الأمثلة :

(أ) معايرات الحامض – القاعدة :

نأخذ معايرة حامض قوي كحامض الهيدروكلوريك مقابل قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم فعند إضافة القاعدة وهي المادة المعايرة من السحاحة إلى محلول الحامض فسوف نلاحظ انخفاضًا في التوصيلية الكهربائية للمحلول الحامضي وذلك بسبب استبدال أيونات H_3O^+ العالية التوصيلية الموجودة في المحلول في البداية بأيونات Na^+ ذات التوصيلية المنخفضة في حين يبقى تركيز أيونات Cl^- ثابتًا حسب المعادلة التالية :



$$H_3O^+ + Cl^- \xrightarrow{Na^+\,OH^-} Na^+ + Cl^- + 2H_2O$$

وباستمرار المعايرة تنخفض توصيلية المحلول حتى تصل إلى أقل وذلك عندما يتم التخلص من جميع أيونات H_3O^+ في المحلول. وبعد ذلك فإن إضافة أخرى من القاعدة ستؤدي إلى زيادة التوصيلية وذلك بسبب وجود زيادة في أيونات OH^- العالية التوصيلية .

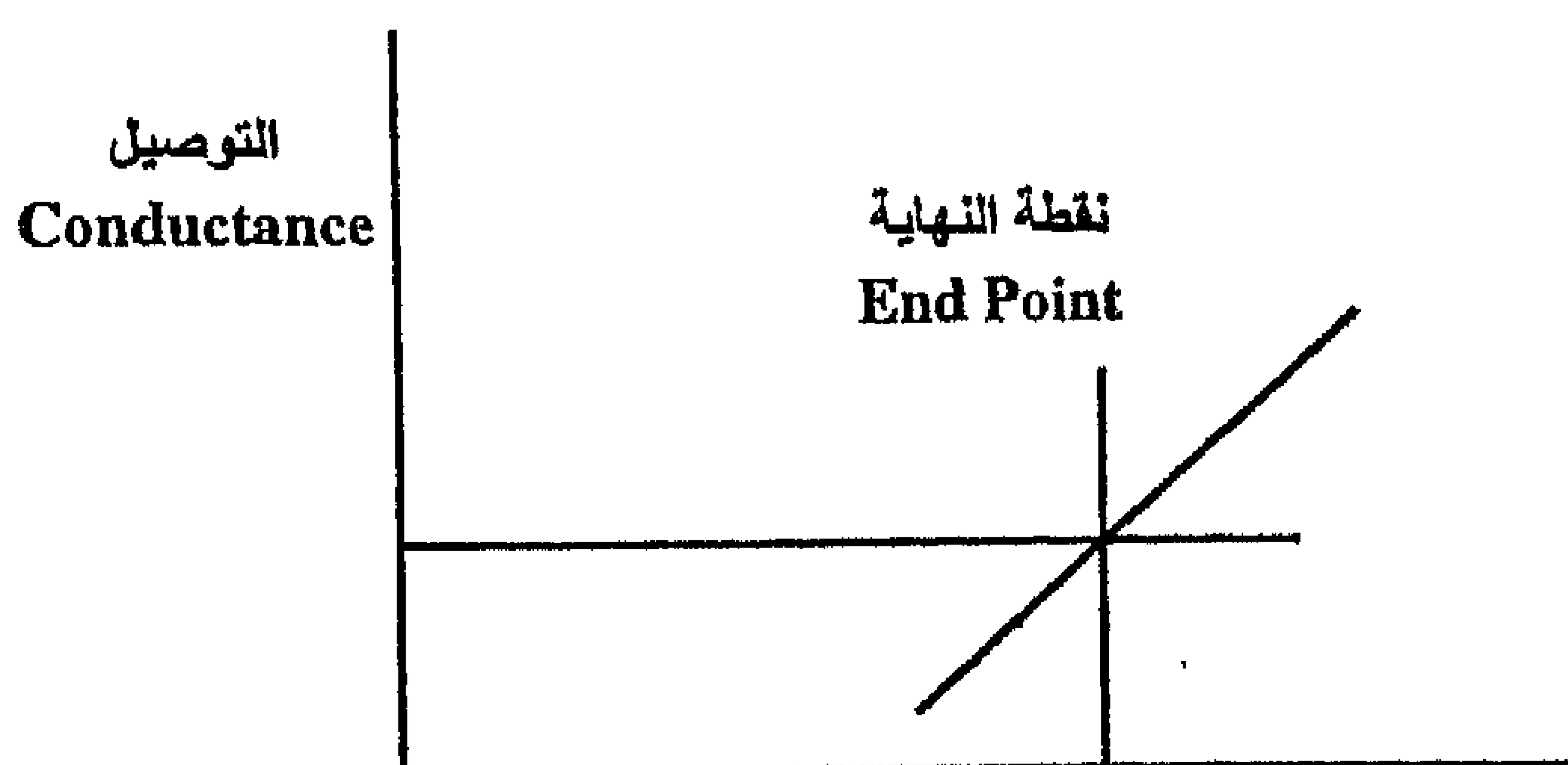
(ب) معايرة تفاعلات الترسيب :

يمكن متابعة هذا النوع من التفاعلات بنجاح عن طريق قياس التوصيلية الكهربائية ولنأخذ مثال معايرة نترات الفضة مقابل كلوريد البوتاسيوم والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية :



$$K^{+} + Cl^{-} \xrightarrow{Ag^{+}NO_3^{-}} K^{+} + NO_3^{-} + \downarrow AgCl_{(s)}$$

وكما هو واضح من المعادلة ، تبقى التوصيلية الكهربائية للمحلول في المراحل المبكرة من التفاعل تقريبًا ثابتة ، حيث أن التوصيلية لأيونات Cl^- مقاربة لتوصيلية أيونات NO_3^- إضافة إلى ذلك تعتبر توصيلية الراسب الشحيح الذوبان AgCl صغيرة يمكن إهمالها ، وبعد نقطة النهاية وعند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة التي تعتبر الكتروليتيًا قويًا تظهر زيادة حادة في التوصيلية الكهربائية .وبصورة مشابهة يمكن إنجاز المعايرات بين كبريتات المغنيسيوم ونترات الفضة وكذلك بين كبريتات الفضة وكلوريد الباريوم .



الشكل معايرة التوصيل لتفاعل الترسيب

رابعًا : تطبيقات أخرى :

استخدمت قياسات التوصيل في مجالات أخرى مثل دراسة تكوين المعقدات حيث حاول فرنر Werner بالاعتماد على قياسات التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي أن يقدم صورة عن تراكيب العديد من الأيونات المعقدة ، حيث اعتبر هذا النوع من التوصيل خاصية مميزة لعدد الأيونات المشتركة في بناء الالكتروليت .

الالكتروليتات الغروية : Colloidal Electrolytes :

تعرف المحاليل بصورة عامة بأنها تتكون من الحالة المتشتتة Dispersed Phase ويقصد

بها الدقائق الغروية ووسط التشتت Dispersion Medium وهو الحالة أو الطور الذي فيه تشتت الدقائق الغروية وندون أدناه التصنيف الشائع للمحاليل الغروية ويوجد أيضًا تعابير مستخدمة في هذا المجال لوصف ميل الدقائق الغروية للمديب وهي :

1- غرويات محبة أو ميالة للمذيب Lyophilic

2- غرويات كارهة (أو باعدة للمذيب) Lyophobic ،

فإذا كان المذيب هو الماء فالتسمية تصبح للأول غروي محب للماء Hydrophilic وللثاني غروي كاره للماء Hydrophobic . ومما ينبغي الإشارة إليه هنا هو أن هذا التمييز في ميل الدقائق الغزوية للمذيب لا يمكن عتباره تصنيف حاد بين الغرويات لأن معظم الغرويات لها جزء محب للمذيب وآخر كاره له .

وإن العديد من الخواص الفريدة للغرويات تأتي من كون الغرويات تمتلك سطح مشحون Charged Surface فبالمقارنة مع المواد الكيميائية العادية التي يمكن أن تمتلك من الشحنات إلى ثلاث أو أربع شحنات .

في حين يمكن أن يكون هناك مئات الشحنات في الغرويات. إن هذا السطح المشحون سيكون له التأثير الكبير في سلوك الدقائق الغروية في المحلول العالق. وخاصة عندما يكون هناك مجال كهربائي. وإن السطح في الغرويات يكتسب شحنة بأحد الطرق الثلاث التالية :

أنواع الأنظمة الغروية

أمثلة	الاسم	وسط التشتت	الطور المتشتت
الضباب، والرذاذ السائل	ايروسول سائل	غاز	سائل
الدخان، والغبار	ايروسول صلب	غاز	صلب
الرغوة فوق محلول الصابون، الرغوة فوق البيرة	رغوة (Foam)	سائل	صلب
الحليب، الصبغ	مستحلب	سائل	سائل

أمثلـــة	الاســـم	وسط التشتت	الطور المتشتت
صول AgI معجون الأسنان	الصول (Sol) والغرويات العالقة أو العجينة (Paste)	سائل	صلب
البوليـــــستايرون أو البـــولي يوريثان المتمدد	الرغوة الصلبة	صلب	غاز
اللؤلؤ، الأوبال (حجر كريم) والهلام (أو الجلي Jelly)	جل Gel (مستحلب صلب)	صلب	سائل
اللدائن الملونة (Pigmented Plastics)	العالق الصلب	صلب	صلب

(1) الامتزاز التفضيلي للأيونات : Preferential adsorption of ions :

يمكن توضيح هذه الطريقة بوضع الغروي مثل AgI يوديد الفضة في محلول يحـوي HI وهنا سيفضل الغروي AgI على امتزاز أيونـات I^- ليعطـي سـطحًا مـشحونًا بـشحنة أمـا إذا وضعنا الغروي AgI في محلول $AgNO_3$ فإن الغروي سيقوم بامتزاز أيونات Ag^+ ليـؤدي إلى سطح موجب الشحنة .

(2) طريقة التأين أو التفاعلات الكيميائية :

Ionization Method or Chemical Reactions :

تتوضـح هـذه الطريقـة بواسـطة البروتينـات التـي تمتلـك مجـاميع كربوكـسيلية (– COOH أو أمينية – NH_2 ، فإذا كان البروتون يحوي مجموعة كربوكسيلية في تركيبه. فإن هذه المجموعة ستتأين عند محلول ذي pH عالية لتعطي (– COO) وبذلك ينتج عـن ذلـك سطح مشحون .

وبنفس الطريقة إذا كانت المجموعة الموجودة هي أمينية فإنه في محلول عند pH منخفضة حيث هناك زيادة في البروتونات H^+ الحامضية تتفاعـل أيونـات H^+ مـع المجموعـة الأمينيـة

ليتكون(NH^{+}_{3} -) الذي سيكسب الغروي سطحًا مشحونًا. والمهم في هذا المثال أن البروتينات تحوي المجموعتين (أي الكربوكسيلية والأمينية). فعند pH واطئة ستظهر المجموعة الأمينية بشكل NH^{+}_{3} – فإن مجموعة الأمين تبقى على حالها وتظهر مجموعة الكربوكسيل بشكل (COO^{-} –) .

(3) طريقة امتزاز المذيب أو أية مادة قطبية أخرى في المحلول :

فمثلاً لو افترضنا غرويًا متشتت في وسط مائي وأيضًا افترضنا أن هذا الفوري يمتز بعض من المذيب الماء نتيجة لجذبة النهايات الموجبة من جزيئة الماء والنهايات الموجبة هنا تكون الهيدروجين على اعتبار إنها جزئيًا موجبة الشحنة لأن الأوكسجين له ساليه كهربائية أعلى وبذا فهي جزئيًا سالبة الشحنة . وهنا سؤال يطرح نفسه هو : ما هو تأثير هذه الشحنة على توزيع الأيونات المجاورة لهذا السطح ؟ والجواب : على ذلك هو أنه إذا كان السطح سالب الشحنة فإنه يوجد ميل للأيونات الموجبة من وسط التشتت لتنظيم نفسها قريبًا من السطح في حين تبتعد عنه الأيونات السالبة. وهذا التنظيم سيؤدي إلى تكوين الطبقة المزدوجة الكهربائية **Electric Double Layer** ويمكن تصور هذه الطبقة المزدوجة على أساس أنها تتكون من طبقة من أيونات أكثر ارتباطًا بسطح غروي (وتدعي بالطبقة الارتباطية **Bound Layer**) ومن منطقة الأيونات المنتشرة (**Diffuse Region of Ions**) خارج الطبقة الارتباطية .

إن وجود الشحنات على أو بالقرب من السطح الغروي سيؤدي إلى نشوء جهد كهربائي بين سطح الدقائق الغروية ومادة وسط التشتت. أما تشخيص التغير في هذا الجهد الكهربائي فليس بالأمر اليسير .

الأسئلــة

1- اكتب مقالاً علميًا تفصيليًا عن علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة .

2- أشرح شرحًا وافيًا إعداد انتقال الأيونات .

3- تكلم بالتفصيل عن طرق قياس أعداد الانتقال .

4- وضح بالشرح الوافي تغير التوصيل مع التركيز .

5- بين بالشرح كيفية تغيير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة .

6- اكتب مذكرات علمية عن كل مما يأتي:

أ- تعيين قابلية الذوبان للأملاح الشحيحة الذوبان .

ب- تعيين الحاص الأيوني للماء .

جـ- المعايرات بواسطة قياس التوصيل الكهربائي .

د - الالكتروليتات الغروية .

الباب السابع :

الظواهـــر الكهروحركيـــة

Electrokinetic phenomena

ظاهـــرة الالكتروفوريزز

الظاهرة الأزموزية الكهربائية

ظاهـــرة تكون جهد الركود الكهربائي

تـــوازن دونـــان

ثباتيـــة الغرويـــات

أمثلـــة محلولـــة

الأسئلـــة

الباب السابع :

الظواهــــر الكهروحركيـــة
Electrokinetic phenomena

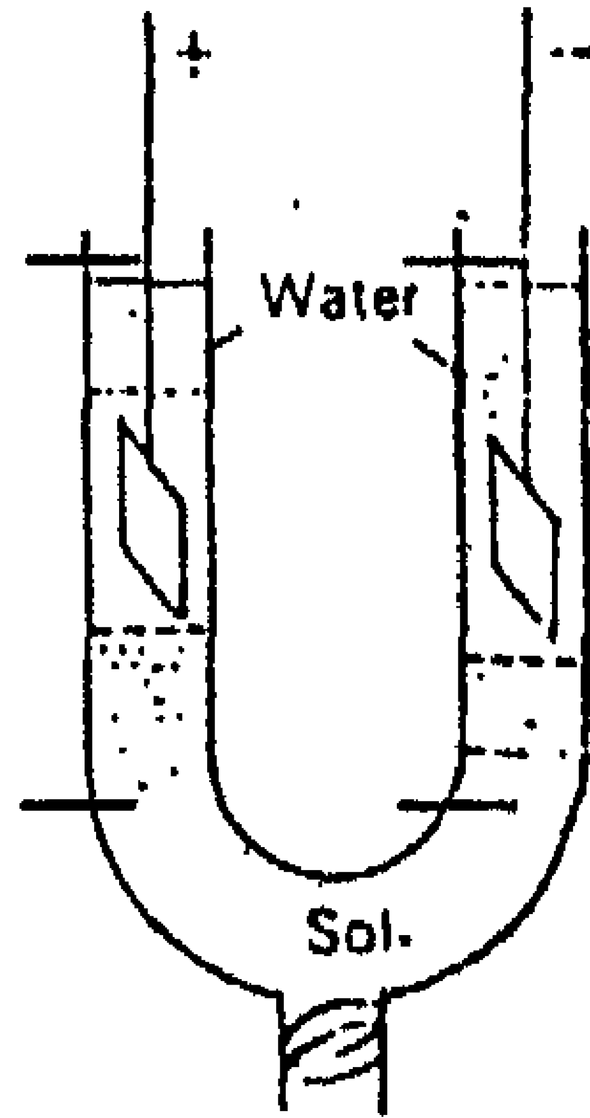
وهي تشمل الظواهر التالية :

- ظاهرة هجرة الدقائق الغروية في مجال كهربائي أي الالكتروفوريزر **Electrophoresis**
- ظاهرة الانتشار الغشائي الكهربائي أو الظاهرة الأوزموزية الكهربائية **Electr-Osmosis**
- ظاهرة تكون جهد الانسياب الكهربائي **Streaming Potential**
- ظاهرة تكون جهد الركود أو الترسيب الكهربائي **Sedimentation Potential**

ظاهــرة الالكتروفوريزز :

تشير هذه الظاهرة إلى حركة دقيقة مشحونة بصحبة أية أيونات أو جزيئات مذيبة ملتصقة إلى سطحها خلال سائل ساكن. تحدث الحركة نتيجة لتسليط جهد كهربائي خلال السائل. فلنأخذ محلول عالق لدقائق غروي مستحلب **Emulsion** أو صل **Sol** ، وهذه الدقائق كبيرة لدرجة أنه يمكن رؤيتها خلال جهاز المجهر. وعندما نضع هذا المحلول العالق في خلية الالكتروفوريزز المبينة في الشكل التالي . ومن ثم تسليط مجال كهربائي خلال قطبي الخلية فإننا سنلاحظ بأن دقائق الغروي تتجه نحو الكاثود إذا كانت الدقائق موجبة الشحنة وتتجه نحو الأنود عندما تكون سالبة الشحنة وتبقى من دون حركة عندما تكون متعادلة الشحنة. وهكذا فملاحظة سلوك الدقائق الغروية بوجود المجال الكهربائي تساعدنا على

معرفة نوع الشحنة الموجودة على الدقائق الغروية . كما أن دراسة سرعة الدقائق الغروية كدالة لحجمها ولشدة المجال الكهربائي المسلط سيساعدنا في تقدير جهد زيتا ζ .



جهـــاز الالكتروفوريـــزز

ويلاحظ أن المعادلة التي نربط سرعة الدقائق الغروية المشحونة (نرمز لها S) بالمجـال الكهربائي المسلط هي :

$$S = \frac{\varepsilon\zeta|\Delta\varphi|}{L\eta} = \frac{\varepsilon\zeta E}{\eta} \qquad ......(1)$$

حيث أن E هي شدة المجال وتساوي $\frac{\text{فرق الجهد المسلط } |\Delta\phi|}{\text{المسافة بين القطبين أو طول الأنبوبة } (L)}$

أما ζ فهي تمثل سماحية أو نفاذية المذيب وهي تساوي $\varepsilon = \varepsilon_x\, \varepsilon_0$ حيث ε_x تمثل السماحية النسبية وتسمى ثابت العزل أما ε_0 فهي السماحية في الفراغ ومقدارها : $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}\ kg^{-1}\, s^2\, A^2$ أما η فهي لزوجة المذاب .

وهكذا يكون عندنا متغيرات (η L) وكهربائية (ε_x , ε_0 ζ . E) وإن تبسيط المجـال الكهربائي سيبسط في حركة الدقائق الغروية بسرعة مقدارها S. هذه المتغيرات قياسها باستثناء جهد زيتا الذي يمكن تعيينه من قياساتنا للمتغيرات الأخرى .

والآن نعرف الانتقال الكهروفوريتري للدقائق الغروية بأنه سرعة الدقائق تحت تأثير وحدة المجال الكهربائي أي رياضيًا :

$$u = \frac{SL}{\Delta\varphi} = \frac{S}{E} \qquad \text{...... (2)}$$

ويمكن كتابة هذه المعادلة كما يلي :

$$u = \frac{\varepsilon \xi}{\eta} = \frac{\varepsilon_x \varepsilon_o \zeta}{\eta} \qquad \text{...... (3)}$$

مثــال (1) :

إذا كان الانتقال الكهروفوريتري لدقائق كروية (نصف قطرها O.SS.M) هو $3.0 \times 10^{-8}\ N^{-1}\ m^2\ s^{-1}$. عين جهد زيتا إذا كان معامل لزوجة الماء عند درجة حرارة 25°c هي $8.9 \times 10^{-4}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ وأن ثابت العزل يساوي 78.S .

الحــل :

نستخدم معادلة (3)

$$\zeta = \frac{u\eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{(3.0\times10^{-8}\ V^{-1}\ m^2\ s^{-1})(8.9\times10^{-4}\ Kg\ m^{-1}\ s^{-1})}{(78.5)(8.85\times10^{-12}\ kg^{-1}\ m^{-3}\ s^4\ A^2)}$$

$$= 3.84 \times 10^{-2}\ \frac{kg^2\ m^4}{VA^2\ s^6}$$

وبما أن :

$$As = 1C = 1JV^{-1}\ 1kg\ m^2\ s^{-2}\ V^{-1}$$

وعليه فإن الوحدات أعلاه تصبح :

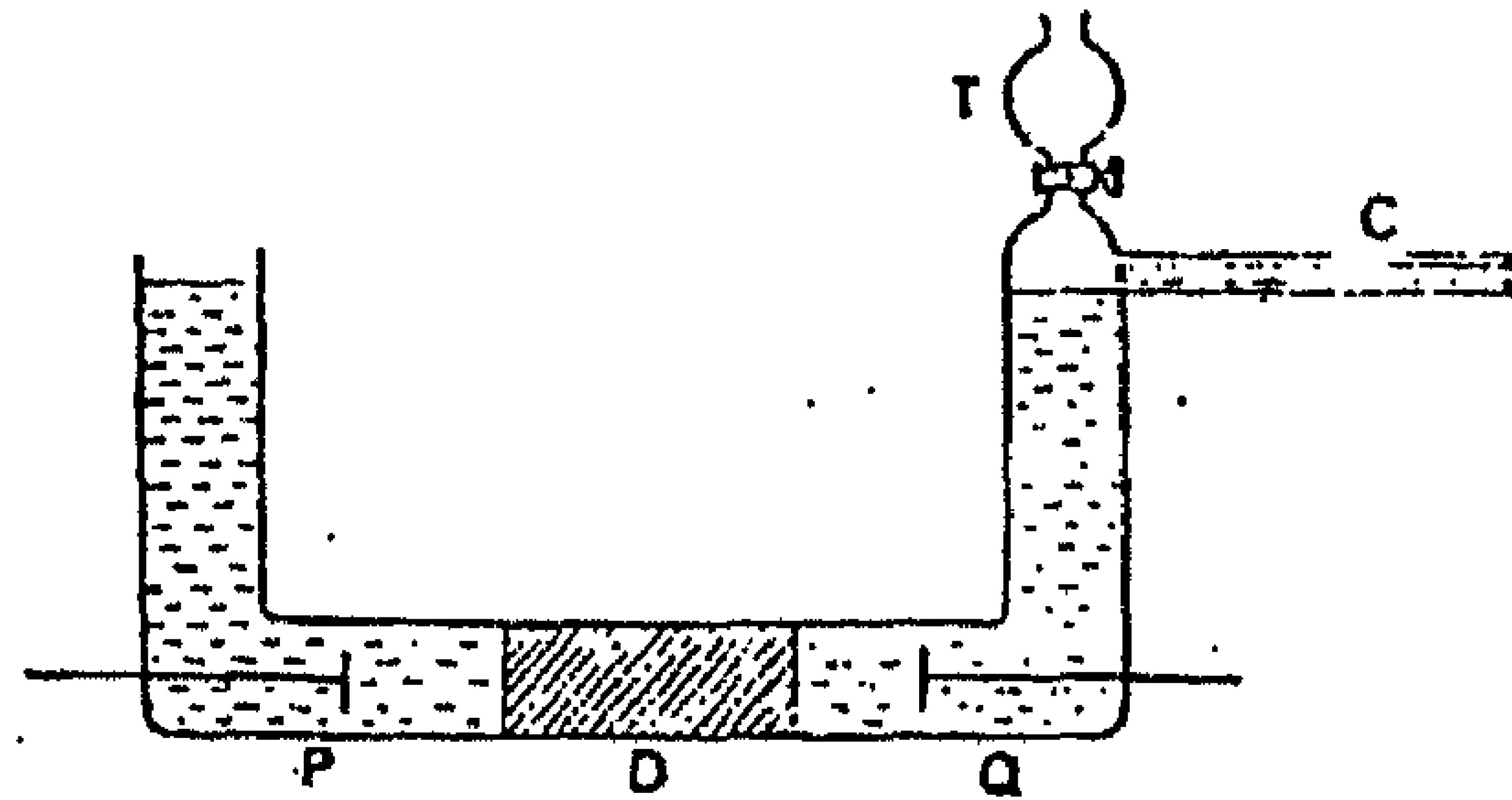
$$\frac{kg^2 m^4}{Vs^4\ A^2\ s^2} = \frac{kg^2 m^4}{Vs^4\ (kg^2 m^4\ s^{-4}\ V^{-2})}$$

$\zeta = 3.84 \times 10^{-2}\ V$ (فولت)

وهكذا تمكنا من حساب ζ بهذه الطريقة وهي بالتأكيد لها أهمية كبيرة في المجال النظري في كيمياء الغرويات. لكن مع ذلك تبقي القيمة الكبيرة لعملية الالكتروفوريزز في استخدامها لفصل وتشخيص المواد الغروية .

الظاهرة الأزموزية الكهربائية :

وهي حركة السائل نسبة إلى سطح مشحون ساكن خلال حاجز مسامي نتيجة لتسليط مجال كهربائي ويدعي الضغط اللازم لمنع حركة السائل بضغط الانتشار الغشائي الكهربائي (أو الضغط الأزموزي الكهربائي Electro-Osmotic Pressure) . وقد درست هذه الظاهرة بواسطة خلية شكلها التخطيطي موضح في الشكل التالي .



الجهاز المستخدم للالكتروازموزز

في هذه الظاهرة يكون الغروي ثابتًا أي غير متحرك وبذا ستكون الطبقة الارتباطية وهي الجزء من الطبقة المزدوجة الكهربائية الملاصق لسطح الغروي المشحون غير قادرة على الحركة. وعندما نسلط مجال كهربائي فإن أيونات المنطقة المنتشرة وهي الجزء الثاني من المنطقة المزدوجة الكهربائية . وجزيئات المذيب كالماء المحيطة لها ستتحرك باتجاه أحد القطبين. أما اتجاه الحركة الأزموزية الكهربائية فهي تعتمد على محصلة شحنة أيونات المنطقة المنتشرة .

إن المجال الكهربائي يكون مسلطًا خلال الحاجز أو الغشاء المساحي المثبت في الخلية هذا الغشاء يمكن أن يكون من مادة خاملة مثل الكوارتز، حيث عند سطح مسامات هذا الحاجز ستنشأ طبقة مزدوجة كهربائية فيها تكون الطبقة الارتباطية سالبة الشحنة. وبذا فإن منطقة الأيونات المنتشرة تمتلك محصلة شحنة موجبة وهذا سيؤدي إلى أن أيونات المنطقة المنتشرة وجزيئات الماء المحيطة بها ستتجه إلى الكاثود أما سرعة هذه الحركة فيمكن قياسها بدلالة سرعة حركة السائل في الأنبوبة الشعرية .

كما أن حركة المذيب نحو الكاثود ستولد ضغط معاكس. وهذا الضغط سيزداد باستمرار إلى أن تتساوي القوة الناتجة من التأثير الأسموزي الكهربائي. والقوة الناشئة من الضغط المعاكس لحركة السائل تحت تأثير المجال الكهربائي المسلط فإذا رمزنا لنصف قطر الأنبوبة الشعرية بالرمز r فإن مساحة المقطع العرضي لهذه الأنبوبة الشعرية سيكون πr^2 وإذا رمزنا للسرعة النهائية للسائل بالرمز S فإنه في زمن مقداره t سيقطع السائل مسافة مقدارها St2 وعندئذ سيكون حجم السائل المتنقل (نرمز له V) مساويًا إلى مساحة مقطع الأنبوبة الشعرية مضروبًا بالمسافة (الارتفاع) الذي قد قطعها السائل في الأنبوبة أي أن :

$$V = (\pi r^2)(St) = \pi r^2 t \qquad \ldots\ldots (4)$$

أما الضغط المعاكس فيسبب جريان معاكس يعطي بواسطة معادلة بوازيللي :

$$V = \frac{\pi r^4 tp}{8L\eta} \qquad \ldots\ldots (4)$$

وعند حالة التوازن. فإن مقدار الحجم المتنقل تحت تأثير الكهربائي يساوي الحجم المتنقل (بالاتجاه المعاكس) نتيجة للضغط المعاكس، أي أن :

$$S\pi r^2 t = \frac{\pi r^4 t\overline{p}}{8L\eta} \qquad \therefore \quad \overline{p} = \frac{8L\eta S}{r^2} \qquad \ldots\ldots (5)$$

وبما أن السرعة النهائية S للسائل تحت تأثير المجال تساوي $= S\frac{\varepsilon_r \varepsilon_o \zeta \Delta\varphi}{L\eta}$

لذا يمكن كتابة معادلة (5) كما يلي :

$$\overline{p} = \frac{8\varepsilon_r \varepsilon_o \zeta \Delta\varphi}{r^2} \qquad \ldots\ldots (6)$$

أي أن المتغيرات الموجودة في هذه المعادلة يمكن قياسها باستثناء جهد زيتا لذا يعتبر استخدام معادلة (6) طريقة أخرى لقياس جهد زيتا .

مثـــال (2) :

إذا كانت سرعة الجريان الأزموزي الكهربائي للماء خلال أنبوب شعري زجاجي طوله 10 cm وقطره 1 mm هي $6.22 \times 10^{-5}\ ms^{-1}$ تحت تأثير فوق جهد مقداره 200 V . أحسب :

(1) جهد زيتا الناشئ بين سطحي الماء – الزجاج .

(2) الضغط الأزموزي الكهربائي الذي يظهره النظام عند حالة التوازن .

علمًا أن لزوجة الماء $\eta = 8.9 \times 10^{-4}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ ، وثابت العزل له $\varepsilon_r = 78.5$

الحـــل : (1)

$$\zeta = \frac{SL\eta}{\varepsilon_r\ \varepsilon_o\ \Delta\varphi} = \frac{(6.22\times10^{-5}\ ms^{-1})(10\times10^{-2}\ m)(8.9\times10^{-4}\ kgm^{-1}\ s^{-1})}{(78.5)(8.85\times10^{-12}\ kg^{-1}\ m^{-3}\ s^{4}\ A^{2})(200\,V)}$$

$$= 3.98 \times 10^{-2}\ V$$

(2) نستخدم معادلة التالية :

$$\overline{P} = \frac{8\varepsilon_r\ \varepsilon_o\ \zeta\Delta\varphi}{r^2}$$

$$= \frac{(8(78.5)(8.85\times10^{-12}\ kg^{-1}\ m^{-3}\ s^{4}\ A^{2})(3.98\times10^{-2}\ V)(200\,V)}{(\frac{1}{2}\times10^{-3}\ m)^2}$$

$$= 17.7 \times 10^{-12}\ \frac{kg^{-1}\ m^{-3}\ s^{4}\ A^{2}\ V^{2}}{m^{2}}$$

وكما هو الحال في المثال السابق نعالج هذه الوحدات بالاعتماد على :

$$1\ As = 1C = 1JV^{-1} = 1kg\ m^{2}\ s^{-2}\ V^{-1}$$

وعندئذ تصبح الوحدات أعلاه :

$$\frac{kg^{-1}\ m^{-3}\ s^{4}\ A^{2}\ V^{2}}{m^{2}} = \frac{kg^{-1}\ m^{-3}\ s^{2}\ (kgm^{2}\ s^{-2}\ V^{-1})^{2}\ V^{2}}{m^{2}} = \frac{kgms^{-2}}{m^{2}} = \frac{N}{m^{2}} \equiv Nm^{-2}$$

ويكـون الضغـط كمـا يلـي :

$\overline{P} = 17.7 \times 10^{-2}\ Nm^{-2} = 1.74 \times 10^{-6}\ atm$ (جو)

(حيث أن $1\ atm = 1.01325 \times 10^{5}\ Nm^{-2}$) .

مثـــال (3) :

إذا كانت توصيلية الماء المدفوع خلال أنبوبة شعرية من قبل ضـغط مقـداره 1 atm تـساوي $7.0 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}, m^{-1}$ وجهد زيتا له يساوي $3.98 \times 10^{-2}\ V$ أوجد جهد الانسياب الكهربائي .

الحــل :

نحول وحدات الضغط من (جو) إلى Nm^{-2} كما يلي:

$$P = 1\ atm = 10 \times (1.01325 \times 10^{-5}) = 1.01325 \times 10^{6}\ Nm^{-2} = 1.01325 \times 10^{6}\ Kg\ m^{-1}\ s^{-2}$$

والآن نستخدم معادلة التالية :-

$$\Delta\phi_s = \frac{\varepsilon_r\ \varepsilon_o\ P\zeta}{\eta k_s}$$

$$\frac{(78.5)(8.85\times10^{-12}\ kg^{-1}\ m^{-3}\ s^{4}\ A^{2})(1.01325\times10^{6}\ kg m^{-1}\ s^{-2})(3.98\times10^{-2}\ V)}{(8.9\times10^{-4}\ kg m^{-1}\ s^{-1})(7.0\times10^{-5}\ \Omega^{-1}\ m^{-1})}$$

$$= 4.5 \times 10^{2}\ \frac{m^{-2}\ s^{3}\ VA^{2}}{\Omega^{-1}\ kg}$$

والآن نعالج هذه الوحدات كالآتي :

أولاً : نستخدم العلاقة $1\ \Omega^{-1} = \dfrac{1A}{1V}$

ثانيًا : نستخدم العلاقة $1\ As = 1 kg\ m^{2}\ s^{-2}\ V^{-1}$

$$\frac{m^{-2}\ s^{3}\ VA^{2}}{\Omega^{-1}\ kg} = \frac{m^{-2}\ s^{3}\ VA^{2}}{(A/V)\ kg} = \frac{m^{-2}\ s^{3}\ V^{2}A}{kg} = \frac{m^{-2}\ s^{2}\ V^{2}As}{kg}$$

$$= \frac{m^{-2}\ s^{2}\ V^{2}\ (kg m^{2}\ s^{-2}\ V^{-1})}{kg} = V$$ (فولت)

وعندئذ فإن جهد الانسياب الكهربائي : $\Delta\phi_s = 4.5 \times 10^{2}\ V$

ومن هذا يتضح كم سيكون جهد الانسياب الكهربائي لمواد كالهيدروكربونات التي تمتلك توصيلية أقل من توصيلية الماء. بالتأكيد ستكون $_s\Delta\text{ø}$ له أعلى وتبقى خطورة حدوث شرارات كهربائية عند تفريغ السائل خلال أنبوب خرطومي غير موصل أرضيًا عالية الاحتمالية .

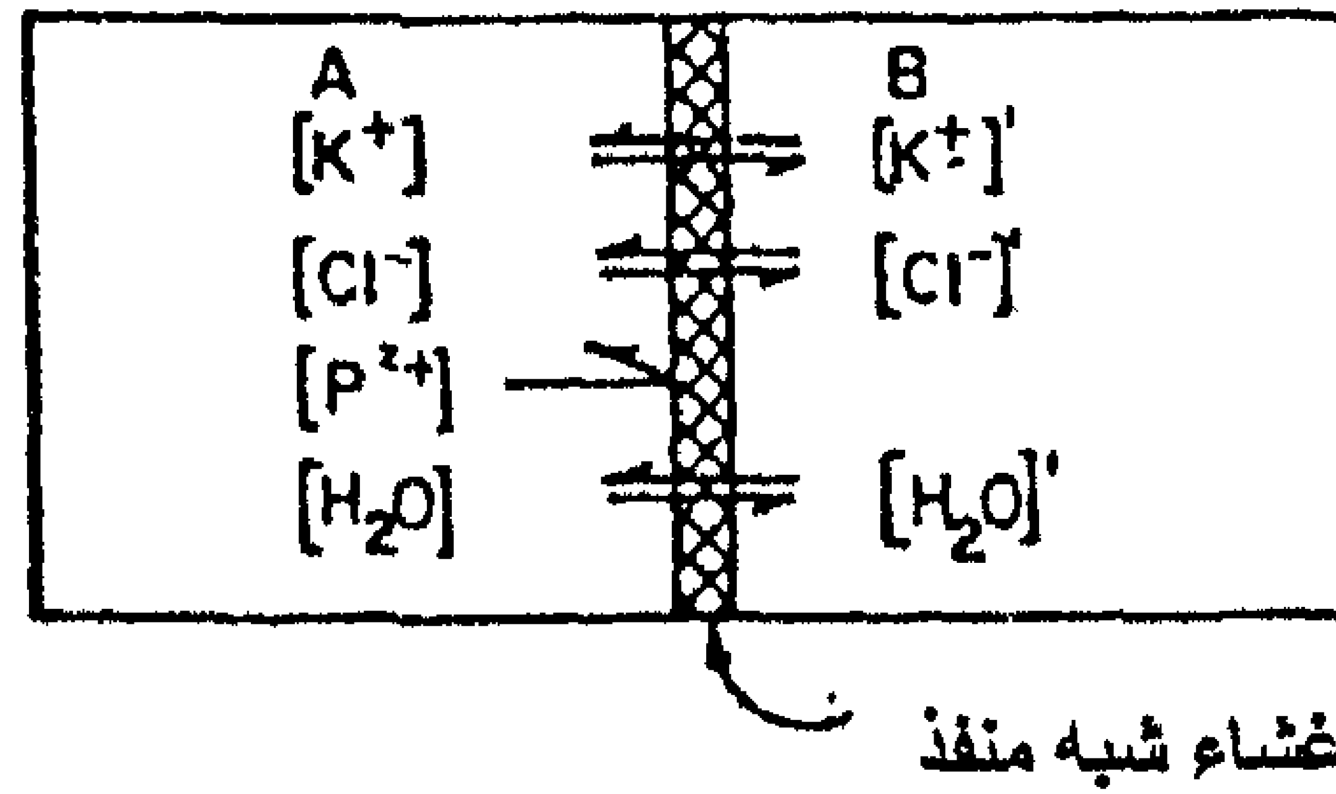
ظاهرة تكون جهد الركود الكهربائي :

وهي الظاهرة الأخيرة من الظواهر الكهروحركية. وينشأ هذا الجهد الكهربائي عندما تترسب دقائق مشحونة في مذيب، وقد افترض هنا بأن الدقائق في حركة والسائل في سكون، هذه الظاهرة عكس ظاهرة الكهروفوريزز (أو الالكتروفوريزز) التي فيها يسلط مجال كهربائي كي يدفع الدقائق المشحونة على الحركة. ولذا فالمعادلات التي ينبغي استخدامها في هذه الظاهرة هي نفسها التي استعملت في ظاهرة الالكتروفوريزز .

ولقد تبين ان الاختلاف بين سرعة الترسيب للدقائق المشحونة وغير المشحونة هو : عند نزول الدقائق المشحونة خلال المذيب فإنها ستزيد بعض الأيونات التي تمتلك شحنة معاكسة لشحنة السطح الموجودة في منطقة الأيونات المنتشرة مؤدية بذلك إلى حدوث انفصال في الشحنة والذي بدوره يعطي جهد كهربائي وفي الوقت نفسه تحاول هذه الأيونات المزالة على جذب الدقائق التي فقدتها الدقائق التي فقدت بعض من أيونات المنطقة المنتشرة. وهي ذات شحنة معاكسة لشحنة الأيونات المزالة وبالتالي يؤدي هذا الفقدان إلى تجاذب الاثنين . إن هذا التجاذب الذي يظهر في حالة الدقائق المشحونة هو بمثابة قوة تباطؤ تجعل سرعة ترسيب الدقائق المشحونة أقل مما لو كانت غير مشحونة .

توازن دونان : Donnan Equilibrium :

يظهر توازن دونان بوضوح عندما يفصل محلول غروي فيه الدقائق الغروية تكون مشحونة عن محلول آخر من دون الدقائق الغروية بواسطة غشاء شبه نفاذ **Semiperm Eable Membrane** كما هو واضح في الشكل التالي :



حيث يبين أن المحلول على الجانب الأيسر من الغشاء يحتوي على أيونات موجبة من p^{z+} التي لا تستطيع النفاذ خلال الغشاء وهي يمكن أن تكون مادة ذات وزن جزيئي عال مثل البروتين في حين تنفذ أيونات K^+ , Cl^- وجزيئات الماء خلال هذا الغشاء. وإن وجود أيونات غير قادرة على النفاذ سيسبب في توزيع غير متساو للأيونات الأخرى على جانبي الغشاء .

ويعطي شرط توازن دونان بالمعادلة التالية :

$$a(K^+)\,a(Cl^-) = a(K^+)'\,a(Cl^-)' \qquad \ldots\ldots (7)$$

حيث يشير الرمز **a** إلى الفعالية **Activity** وهي تساوي حاصل ضرب معامل الفعالية γ بالتركيز **c** . وفي حالة استخدامنا لمحاليل مخففة نستطيع استخدام التركيز **c** بدلاً من الفعالية **a** لأن معامل الفعالية سيكون مساويًا إلى واحد تقريبًا وبذا نكتب المعادلة أعلاه بالصيغة التالية :

$$c(K+)\,c(Cl-) = c(K+)'\,c(Cl-)' \qquad \ldots\ldots (8)$$

وحتى يكون المحلول في كل جانب من الغشاء متعادل كهربائيًا يجب أن يكون :

أ- محلول الطرف الأيسر:

$$c(K^+) + z^+ c(P^{z+}) = c(Cl^-) \qquad \ldots\ldots (9)$$

ب- محلول الطرف الأيمن:

$$c(K^+)'\,c = (Cl^-)' = c' \qquad \ldots\ldots (10)$$

وعند تعويض معادلتي (9) , (10) في معادلة (8) نحصل على :

$$c(K^+)\,[\,c(K^+) + z^+ c(P^{z+})\,] = (c')^2 \qquad \ldots\ldots (11)$$

وعند قسمة طرفي معادلة (8) على $[c(K^+)]^2$ ثم نأخذ الجذر التربيعي نجد :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{z^+ c(P^{z+})}{c(K^+)}\right]^{1/2} \qquad ...... (12)$$

وهذه المعادلة تساعدنا في حساب النسب لتراكيز الأيونات على جانبي الغشاء إذا كان تركيز وشحنة الأيون الغير قابل للنفاذ خلال الغشاء (ولأجل التعرف على كيفية اشتقاق شرط توازن دونان بإمكانك الإطلاع على ملحق III) .

مثـال (4) :

أوجد النسبة $\frac{c'}{c(K^+)}$, $\frac{c(Cl^-)'}{c(Cl^-)}$ لمحلول يمتلك $c(K^+)' = 0.001 \frac{mol}{dm^3}$ وإن $z^+ c(P^{z+})$ تساوي 0.002 mil dm^{-3} .

الحـل :

نجد أولاً $C(K^+)$ وذلك باستخدام معادلة (3 – 184) حيث تظهر $c(K^+)$ على طرفي المعادلة :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{z^+ c(P^{z+})}{c(K^+)}\right]^{1/2}$$

وكنقطة بداية نعتبر $c(K^+) c(K^+)' = c'$ وتبرير ذلك يرجع إلى كون الغشاء يسمح بنفاذ أيونات K^+ :-

$$\frac{c'}{c(K^+)} \approx \left[1 + \frac{0.002}{0.001}\right]^{1/2} = 1.73$$

$$c(K^+) = \frac{c'}{1.73} = \frac{0.001}{1.73} = 0.000058$$

ثم نستخدم هذه القيمة ونعيد تطبيق معادلة (12). أي نستخدم طريقة التكرار لحين

الحصول على أحسن قيمة وهي القيمة التي تظهر تغير قليلاً عن القيم التي تأتي قبلها وبعدها :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1+\frac{0.002}{0.00058}\right]^{½} = 2.1 \qquad c(K^+) = \frac{c'}{2.1} = \frac{0.001}{2.1} = 0.00047$$

ومرة أخرى :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1+\frac{0.002}{0.00047}\right]^{½} = 2.3 \qquad c(K^+) = \frac{c'}{2.3} = \frac{0.001}{2.3} = 0.00043$$

وأخرى :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1+\frac{0.002}{0.00043}\right]^{½} = 2.38 \qquad c(K^+) = \frac{0.001}{2.38} = 0.00042$$

وهكذا فإن النسبة المقبولة $\frac{c'}{c(K^+)}$ مساوية إلى < 2.38

والآن لإيجاد النسبة $\frac{c(Cl^-)'}{c(Cl^-)}$ يجب أن يكون عندنا $c(Cl^-)$ وللحصول عليها نستخدم معادلة (9) :

$$c(Cl^-) = c(K^+) + z^+ c(P^{z+}) \qquad = 0.00042 + 0.002 = 0.00242$$

وعندئذ فالنسبة هي:-

$$\frac{c(Cl^-)'}{c(Cl^-)} = \frac{0.001}{0.00242} = 0.41$$

<u>مثـــال (5) :</u>

وضع غشاء شبه نفاذ بين حجمين متساويين من محلولين مائيين بتركيـز $0.2\ mol\ dm^{-3}$ من NaCl. وقد أضيفت جزيئة كبيرة وزنهـا الجزيئـي يـساوي $5500\ g\ mol^{-1}$ بـشكل ملـح صوديوم Na_6P بتركيز $50g\ dm^{-3}$ إلى الجهة اليسرى من الخلية أوجد التراكيـز عنـد التـوازن لكل من الأيونات Na^+ , Cl^- في كل جانب من الغشاء .

<u>الحـــل :</u>

نكتب أولاً شرط دونان لهذه الخلية كالآتي :

$c(Ka^+)\,c(Cl^-) = c(Na^+)'\,c(Cl^-)'$ - (أ)

وحتى يكون المحلول متعادل كهربائيًا في كل جانب من الغشاء نكتب ما يلي :

1- محلول الجانب الأيسر : $c(Na^+) = c(Cl^-) + 6c(P^{6-})$ ... (ب)

2- محلول الجانب الأيمن : $c(Na^+)' = c(Cl^-)' = c'$ ... (ج)

وعند تعويض معادلتي (ج) و (ب) في معادلة (أ) نحصل على :

$$[c(Cl^-) + 6c(P^{6-})]\,c(Cl^-) = (c')^2$$

وبالقسمة على $[c(Cl^-)]^2$ وأخذ الجذر التربيعي يكون عندنا :

$$\frac{c'}{c(Cl^-)} = \left[1 + \frac{6c(P6^-)}{c(Cl^-)}\right]^{1/2}$$

أما $c(P^{6-})$ فهي :

$$c(P^{-6}) = (50\ gdm^{-3}) / (5500\ g\ mol^{-1}) = 9.0909 \times 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$$

وكتقريب أولى نعتبر $c(Cl^-) = c(Cl^-)' = 0.2\ mol\ dm^{-3}$ أي أن :

$$\frac{c'}{c(Cl^-)} = \left[1 + \frac{6(9.0909\times10^{-4}\ mol\ dm^{-3})}{(0.2\ mol\ dm^{-3})}\right]^{1/2} = 1.0135$$

$$c(Cl^-) = \frac{c'}{1.0135} = \frac{0.2}{1.0135} = 0.1973$$

ثم نكرر العملية مرة أخرى :

$$\frac{c'}{c(Cl^-)} = \left[1 + \frac{6(9.0909\times10^{-4})}{(0.1973)}\right]^{1/2} = 1.0137$$

$$c(Cl^-) = \frac{c'}{1.0137} = \frac{0.2}{1.0137} = 0.19729 \text{ mol dm}^{-3}$$

وهي قيمة مقبولة لـ $c(Cl^-)$ مقارنة بالقيمة السابقة :

$$c(Na^+) = c(Cl^-) + 6c(P^{6-})$$

$$= 0.19729 + 6(9.0909 \times 10^{-4}) = 0.20274 \text{ mol dm}^{-3}$$

ثباتيــة الغرويــات : The Stability of Colloids :

إذا كان عندنا نظام فيه دقائق غروية متماثلة الشحنة فإن هذه الدقائق ستبقى معلقة في المحلول ، أما إذا كانت مختلفة الشحنة فسوف يحدث اندماج هذه الدقائق وبالتالي تكون احتمالية ترسيبها عالية . وتعتبر الغرويات الكارهة للمذيب Iyophobic Colloids حساسة جدًا لإضافة كمية صغيرة من الكتروليت. وقد فسر هذا التأثير على أساس أن الالكتروليت المضاف يسبب انضغاطًا لطبقة الأيونات المنتشرة. فإذا كان هذا الاقتراب ما فيه الكفاية فسوف تكون قوى التجاذب نتيجة لتداخلات فاندرنالز كبيرة لدرجة تسبب إلى اندماج الدقائق وبالتالي سرعة ترسيبها. وهناك ثمة تأثير أخر يتعلق بامتزاز Adsorption . أيونات من قبل طبقة ستيرن أي الارتباطية حيث ستنخفض قيمة الجهد السطح. وهذا بدوره يسهل اقتراب الدقائق إلى بعضها البعض.

ومما سبق نستنتج أن إضافة الكتروليتات ذات شحنات أيونية عالية تكون أكثر فعالية من الالكتروليتات. ذات الشحنات الأيونية الأقل في أحداث اندماج الدقائق الغروية. وقد وجد أن الأيونات الأحادية التكافؤ تمتلك نفس التأثير تقريبًا على اندماج الدقائق الغروية فمثلاً نحتاج نفس الكميات من أيونات Na^+ , K^+ من أجل حدوث اندماج الغرويات السالبة ، ولكن عند استخدام أيونات ثنائية متشابهة الشحنة لترسيب هذه الدقائق فقد وجد أننا نحتاج تقريبًا إلى $\frac{1}{100}$ نسبة إلى حاجتنا من الأيونات الأحادية التكافؤ . أما إضافة

كميات صغيرة من الالكتروليتات إلى غرويات محبة للمذيب فتأثيرها على درجة التشتت يكون قليل جدًا .

ولكن إضافة كميات كبيرة من الالكترليتات سيؤدي إلى اندماج الدقائق ومن ثم سهولة ترسيبها. أما عند إضافة غروي محب للمذيب إلى آخر كارة للمذيب فإنه سيقوم بتكوين طلاء حول الغروي الكارة للمذيب. وبالتالي سيسلك الأخير سلوك غروي محب للمذيب وستكون إمكانية ترسيبه من قبل الأيونات ضعيفة.

وثمة تأثير آخر على الدقائق الغروية يأتي في عملية التميؤ **Salvation** فإذا كانت الدقائق متميئة بقوة فإنه من الصعب عليها الاقتراب إلى بعضها البعض بدرجة تساعدها على الاندماج فمثلاً إن الجيلاتين له قوة جذب كافية نحو المذيب باقيًا معلقًا في المجال حتى في حالة تعادل جميع شحنات السطح من قبل الأيونات المضافة .

أمثلة محلولة

مثال (1) :

جسيم غروي قطره **0.2 µ** وكثافة $1.15\ g\ m^{-3}$ فكم يتطلب من الوقت لهذا الجسيم أن يتحرك مسافة **0.2 mm** إذا كان هناك :(أ) انتشارًا فقط . (ب) ركود تحت تأثير الجاذبية أما الوسط السائل فهو الماء وعند درجة حرارة **25°C** .

الحل :

نفترض أن الجسيم الغروي يمتلك شكلاً كرويًا. قطره **0.2µ** (أو نصف قطره **r** يساوي **0.1 µ** .

(أ)

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{(1.381\times10^{-23}\ JK^{-1})(298K)}{6(3.14)(8.95\times10^{-4}\ kgm^{-1}\ s^{-1})(0.1\times10^{-6}\ m)}$$

$$= 2.17\times10^{-12}\ m^2\ s^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة اينشتين في حركة الجسيمات الغروية :

$$D \frac{(\overline{\Delta x})^2}{2t} \quad \text{or } t = \frac{(\overline{\Delta x})^2}{2D} \qquad t = \frac{(0.2\times10^{-3}\ m)^2}{2(2.17\times10^{-12}\ m^2\ s^{-1})} = 9.3\times10^3\ s$$

(ب) نستخدم المعادلة التالية : $v(\rho-\rho_f)g = f\,u_{sed}$

أو تكتب بالصيغة الآتية : $u_{sed} = \dfrac{v(\rho-\rho_f)g}{f}$

حيث v هو حجم الجسيم ويساوي $\frac{4}{3}\pi r^3$ و ρ كثافته، أما f فهي معامل الاحتكاك وتساوي $6\pi\eta.r$ في حين ρ_f تمثل كثافة المذيب وأخيرًا فإن g التعجيل الأرضي ويساوي $980\ cm\ s^{-2}$.

$$u_{sed} = \frac{(^4/_3)(3.14)(0.1\times10^{-4}\ cm)^3(1.15^{-1})gcm^{-3}}{6(3.14)(0.01poise)(0.1\times10^{-4}\ cm)} = 3.25\times10^{-7}\ cm\ s^{-1}$$

وهكذا فالزمن الذي يستغرقه الجسيم لتحرك مسافة 0.2 mm هو :

$$t = \frac{0.2\times10^{-1}\ cm}{3.25\times10^{-7}\ cm\ s^{-1}} = 6.2\times10^4\ s$$

مثـال (2) :

وجد عند 25°C بأن مقاومة خلية التوصيل تساوي 220000Ω عندما ملئت بالماء، وتساوي 100 Ω عندما ملئت بـ 0.02 M KCl وتساوي 102000 Ω عندما ملئت بالماء المشبع بـ AgCl . وإذا كان التوصيل المولاري لـ AgCl هو $126.8\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ وللـ KCl يساوي $138.3\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ (وافترض أن المحاليل قد حضرت بالماء ذي المقاومة نفسها المذكورة أعلاه وأيضًا أهمل التغير في التوصيل المولاري مع التركيز) والمطلوب هو : أولاً: حساب ثابت الخلية .

ثانيًا: التوصيل النوعية (أو التوصيلية) لمحلول AgCl المشبع .

ثالثًا: قابلية الإذابة لـ AgCl عند 25°C .

الحــل :

أولا :
$$\Lambda\,(\Omega^{-1}\,m^2\,mol^{-1}) = \frac{(10^{-3}\,m2\,dm^{-3})(k\,\Omega^{-1}\,m^{-1})}{(c\,mol\,dm^{-3})}$$

ولمحلول KCl نكتب :

$$\Lambda_{KCl} = 138.3 \times 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,m^2\,mol^{-1} = \frac{10^{-3}\,k}{(0.2\,mol\,dm^{-3})}$$

ومنها نحصل على التوصيلية k : $k = 2.77 \times 10^{-1}\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$

$$k\,(\text{ثابت الخلية}) = k \times R = (0.277\,\Omega^{-1}\,m^{-1})\,(100\,\Omega) = 27.7\,m^{-1}$$

ثانيًا: ونجد التوصيلية لمحلول AgCl المشبع كالآتي :

$$k = \frac{k}{R} = \frac{27.7\,m^{-1}}{102000\,\Omega} = 2.71 \times 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$$

ثالثًا: ونجد توصيلية الماء K_ω كما يلي :

$$K_\omega = \frac{k}{R} = \frac{27.7\,m^{-1}}{220000} = 1.26 \times 10^{-4}\,\Omega^{-1}$$

وهكذا فإن توصيلية AgCl لوحدة هي :

$$K_{AgCl} = k - k_\omega \qquad = (2.71 - 1.26)\,10^{-4} = 1.45 \times 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$$

$$\Lambda = \frac{10^{-3}\,k}{c}$$

$$126.8 \times 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,m^2\,mol^{-1} = \frac{10-3(1.45\times10-4\,\Omega^{-1}\,m^{-1})}{c\,(mol\,dm^{-3})}$$

ومنها نحصل على : $c = 1.15 \times 10^{-5}\,mol\,dm^{-3}$

مثــال (3) :

احسب Λ^{o}_{XCl} $\Lambda^{o}_{½\,YHSO4}$(حيث أن X , Y هي أيـونين أحـادي التكـافؤ) مـن القـيم المدونة فقط في الجدول التالي علمًا أن جميع الالكتروليتات المدونة هنا تتفكك كليًا .

XOH	½ H_2SO_4	HCl	½ Y_2SO_4	YOH		YCl الالكتروليت
278	430	426	136	254	126	Λ^o (Ω^{-1} cm^2 equiv—^{1})

الحـــل :

وفقًا لقانون كولراوش نكتب الآتي : $\Lambda^o_{XCl} = \Lambda^o_{XOH} + \Lambda^o_{YCl} - \Lambda^o_{YOH}$

$$= 278 + 126 - 254 = 150\ \Omega^{-1}\ cm^2\ equiv^{-1}$$

$$\Lambda^o_{½}\ YHSO_4 = ½\ (\ \Lambda^o_{½}\ Y_2SO_4 + \Lambda^o_{½}\ H_2SO_4\ )$$

$$= ½\ (\ 136 + 430\ ) = 283\ \Omega^{-1}\ cm^2\ equiv^{-1}$$

مثـــال (4) :

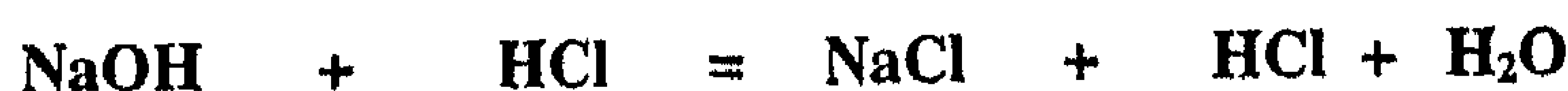
يتكون محلول A من $50\ cm^{-3}$ من 0.02 M Na OH ومحلول B يتكون من $50\ cm^{-3}$ من 0.0466 M HCl . وإن قيم التوصيل المولاري لأيونات H^+ , Na^+ , OH^- , Cl هي 350×10^{-4} و 50×10^{-4} , 200×10^{-4} . 75×10^{-4} ($\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$) عـلى التـوالي . مزجنـا بعدئـذ المحلولين والمطلوب هو حساب التوصيل النوعي للمزيج $0.0056\Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

الحـــل :

إن التوصيلية الكلية k للمزيج تمثل حاصل جمع توصيلية k_I كل أيون في المزيج ، أي :

$$k = \sum k_i = \sum 10^3\ (\ c_i\ \lambda_i\ )$$

حيث c_i هو تركيز الأيون (بوحدات $mol\ dm^{-3}$) , λ_i هو التوصيل المـولاري للأيـون (بوحدات $\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$).أما التوصيلية k_i فهي بوحدات $\Omega^{-1}\ m^{-1}$.وبعد مزج المحلولين B , A نتج لنا محلول يحوي NaCl والفائض من الحامض HCl .


$NaOH \quad + \quad HCl \quad = \quad NaCl \quad + \quad HCl \ + \ H_2O$


0.02 M 0.0466 M 0.01 M 0.0133 M


(in $50cm^3$) (in $50cm^3$) (in $50cm^3$) (in $50cm^3$)

والآن نحسب التوصيلية الكلية كالآتي :

$$k = \sum k_i \quad = K^{+}_{Na} + k^{-}_{Cl} + k^{-}_{Cl}$$

(يوجد حديد من k^{-}_{Cl} الأول من NaCl والثاني من HCl)

$$= 10^3 [(0.01 \times 50 \times 10^{-4}) + (0.01 \times 75 \times 10^{-4}) + (0.0133 \times 350 \times 10^{-4}) + (0.0133 \times 75 \times 10^{-4})]$$

$$= 0.69 \times 10^{-2} \ \Omega^{-1} \ m^{-1}$$

مثـــال (5) :

إن التوصيلية لمحلول 0.1 M NaOH هي $0.0221 \ \Omega^{-1} \ cm^{-1}$ وعندما أضيف إليه حجم مماثل من 0.1 M HCl فإن التوصيلية قد انخفضت إلى $0.006 \ \Omega^{-1} \ cm^{-1}$ ومن ثم أضفنا حجم آخر من محلول HCl مماثل للحجم الأول المضاف . وهذه الإضافة الأخيرة سببت في ارتفاع التوصيلية إلى $0.0170 \ \Omega^{-1} \ cm^{-1}$.

والمطلوب :

أولاً: إيجاد التوصيل المولاري Λ لهيدروكسيد الصوديوم .

ثانيًا: إيجاد التوصيل المولاري لكلوريد الصوديوم . ثالثًا: إيجاد التوصيل المولاري لـ HCl .

رابعًا: إيجاد التوصيل المولاري لـ ($H^{+} + OH^{-}$) .

الحـــل :

أولاً :

$$\Lambda_{NaOH} = \frac{10^{-3} \ k (\Omega^{-1} \ m^{-1})}{c (mol \ dm^{-3})}$$

$$= \frac{10^{-3} \ (0.0221 \times 10^{2} \ \ \Omega^{-1} \ m^{-1})}{(0.1 \ mol \ dm^{-3})} = 22.1 \times 10^{-4} \ \Omega^{-1} \ m^{2} \ mol^{-1}$$

ثانيًا: عند التعادل مع حامض HCl ينتج لنا محلول من 0.05 M NaCl

$$\Lambda_{NaCl} = \frac{10^{-3} \ k \ )}{c} = \frac{10^{-3} \ (0.0056 \times 10^{2} \ \ \Omega^{-1} \ m^{-1})}{(0.05 \ mol \ dm^{-3})} = 112 \times 10^{-4} \ \Omega^{-1} \ m^{2} \ mol^{-1}$$

ثالثًا: عند هذه المرحلة . مزجنا ثلاث هجوم (حجم واحد من 0.1 M NaOH وحجمين من 0.1 M HCl) والمحلول الناتج سيحوي على $\frac{0.1}{3}$ M NaCl وحامض فائض $\frac{0.1}{3}$ M HCl عندئذ نكتب التوصيلية الكلية k للمزيج كالآتي :

$$k_{NaCl} = \frac{(\Lambda_{NaCl})(C)}{10^{-3}} = \frac{(112\times10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1})(0.033\ mol\ dm^{-3})}{10^{-3}\ m^3\ dm^{-3})}$$
$$= 0.369\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

$$k_{HCl} = \frac{(\Lambda_{HCl})(0.033)}{10^{-3}} = 33\ (\Lambda_{HCl})\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

$$k_{\text{الكلية}} = 0.017\times10^2 = 33\ \Lambda_{HCl} + 0.369 \qquad (\text{الكلية})$$

ومنها نحصل على : $\Lambda_{HCl} = 403\times10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$

رابعًا: (على افتراض أن التوصيل المولاري لا يتغير مع التركيز) نكتب :

$$\Lambda^{+}_{H+OH} = \Lambda_{HCl} + \Lambda_{NaOH} - \Lambda_{NaCl}$$
$$= (403 + 221 - 112)\times10^{-4} = 512\times10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

مثــال (6) :

احسب سرعة أيونات Na^+ في محلول 0.1M $NaNO_3$ وذلك عند إمرار تيار مقداره أمبير واحد خلال أنبوبة تحوي هذا المجال. علمًا أنه عندما استخدمنا نفس الأنبوبة والجهد المسلط وجدنا أن سرعة أيونات K^+ في محلول 0.2M KCl تساوي $3\times10^{-2}\ cm\ s^{-1}$ (الانتقال الكهربائي لأيون البوتاسيوم $76\times10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$ ولأيون الصوديوم $50\times10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$) .

الحــل :

بما إننا استخدمنا نفس الأنبوبة والجهد المسلط فهذا يعني أن التغير في الجهد $\frac{|\Delta\varphi|}{l}$ هو

نسفه في الحالتين . أي أن E هي نفسها أيضًا. (حيث أن $E = \frac{|\Delta\varphi|}{l}$. والآن بما أن :

$$U_{Na^+} = \frac{S_{Na^+}}{E} \; , \; U_{k^+} = \frac{S_{k^+}}{E}$$

لذا نكتب :

$$\frac{U_{Na^+}}{U_{k^+}} = \frac{S_{Na^+}}{S_{k^+}}$$

أي سرعتي (S) الأيونين تتناسب مع الانتقالين الكهربائيين (U) لهما .

$$\frac{S_{Na^+}}{3\,10^{-2}\ cm\, s^{-1}} = \frac{50\times10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}}{76\times10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}}$$

$$S_{Na^+} = 2.05 \times 10^{-2}\ cm\ s^{-1} = 2.05 \times 10^{-4}\ ms^{-1}$$

مثـــال (7) :

عند عملية التحلل الكهربائي لمحلول 0.1 m NaBr في خلية هتورف الحاوية على قطب (فضة – بروميد الفضة) موجب وقطب (بلاتين) سالب، وجد أنه تحتاج $20\ cm^3$ من 0.15 N HCl لمعادلة (Neutralize) محلول القطب السالب . وإن محلول القطب يزن 85 g ويحوي على 0.74 g (أو 7.3×10^{-3} مول من NaBr) والمطلوب :

أولاً : كتابة تفاعل القطب الموجب ومقدار الزيادة أو الخسارة نتيجة للانتقال لمنقطة القطب الموجب .

ثانيًا: حساب عدد انتقال أيون Br^- في 0.1 m Na Br .

الحـــل :

أولاً: تفاعل الأنود (القطب الموجب) هو : $Ag + Br^- = AgBr + e^-$

بالانتقال تحدث زيادة t_- مكافئات من Br^- وخسارة t_+ مكافئات من Na^+ . أما التغير النهائي هنا فسيكون خسارة ($1 - t_-$) مكافئات من Br^- (أو t_+ مكافئات من Br^-) وخسارة t_+ من Na^+ وبصورة عامة سيكون التغير النهائي t_+ مكافئات من NaBr .

ثانيًا: تفاعل الكاثود (القطب السالب) هو : $H_2O + e^- = ½ H_2 + OH^-$

وهنا يتطلب 0.15×0.020 (أو 0.003) مكافئات من HCl لمعادلة OH^- وبالتالي فإن الكهربائية Q (أو F 0.003 حيث F هو ثابت فرداي) ستمر خلال خلية هتورف . كما أن كمية الماء في منطقة الأنود هي 84.26 g (حيث وزن المحلول هو 85 g مطروحًا منه وزن NaBr وهو 0.74) .

ونجد أن المحلول الأصلي في الخلية هو 0.1 m NaBr (m هي مولالية وبالتالي عندنا هنا 0.1 مول من NaBr مذابة في 1000 g من الماء) . لذا فإن عدد مولات NaBr الموجودة في 84.26 g ستكون $84.26 \times \frac{0.1}{1000}$ أو 8.43×10^{-3} مول .

والآن فالتغير في عدد المولات Δn هنا سيكون :

$$\Delta n = (8.43 \times 10^{-3}) - (7.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

وعندئــذ :

عدد انتقال Na^+

$$t_+ = \frac{\Delta n}{O / F} = \frac{1.13\times10^{-3})}{0.003} = 0.377$$

$$t_+ + t_- = 1$$

عدد انتقال Br^-

$$t_- = 1 - 0.377 = 0.623$$

مثــال (8) :

إن التوصيل لأيون Na^+ في محلول NaCl المخفف هو 0.4 وإن التوصيل المولاري لأيون Cl^- يساوي $75\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ وإضافة إلى ذلك تم قياس المقاومة لخلية التوصيل التي ملئت بالتعاقب بالمحاليل التالية :

- 0.1 M KCl له وجدت المقاومة تساوي 7000 Ω .

- مزيج من 0.1 M KCl و 0.2 M NaCl قيست مقاومته وكانت 2600 Ω والمطلوب إيجاد قيمة التوصيل المولاري لمحلول كلوريد البوتاسيوم (Λ_{KCl}) .

الحـــل :

إن عدد انتقال أيون Cl^- في محلول NaCl المخفف يساوي : $t_- = 1 - t_+ = 0.6$

وبما أن :

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \text{ or } \Lambda_{NaCl} = \frac{75 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}}{0.6} = 125 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

والآن للمحلول الأول 0.1 M KCl نكتب التوصيلية k_1

$$k_1 (\Omega^{-1}\ m^{-1}) = 10^3 (\Lambda_{KCl}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}) (c\ mol\ dm^{-3})$$

$$k_1 = 10^2\ \Lambda_{KCl}$$

وللمحلول الثاني (المزيج) نكتب التوصيلية k_2 :

$$k_2 = 10^3 [(\Lambda_{KCl}) (0.1) + (\Lambda_{NaCl}) (0.2)]$$

$$= 10^3 [\Lambda_{KCl} (0.1) + 125 \times 0.2]$$

وبما أن التوصيلية k (التوصيل النوعي) تتناسب عكسيًا مع المقاومة R .

أي أن :

$$\frac{k_1`}{k_2} = \frac{R_2`}{R_1}$$

$$\frac{102(\Lambda_{KCl})`}{103[(\Lambda_{KCl})(0.1)+(125)(0.2)]} = \frac{2600}{7000}$$

ومنها نحصل على :

$$\Lambda_{KCl} = 147 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

مثـــال (9) :

وضع مزيج (متكون من $0.02\ M\ KCl$, $0.01M\ LiNO_3$) في خلية توصـيل المسـافة بين قطبها تساوي 3 cm وأبقى فرق جهد مقداره 6V بين القطبين. احسب التيار المحمول من قبل أيونات Li^+. علمًا أن المقاومة المقاسة في هذه التجربة كانت 200 Ω وأن :

$\lambda_{Li} = 38.7 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$ $\lambda_K = 73.5 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$

$\lambda_{NO3} = 71.4 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$ $\lambda_{Cl} = 76.3 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$

الحــل :

وفقًا لقانون أوم نحسب التيار المار كالآتي :

$I = \Delta V / R \quad = 6/100 = 0.03\ A$

أما التوصيلية الكلية k للمزيج فتحسب كما يلي : $k = \sum 10^3 \lambda_i c_i$

$= 10^3 [(38.7\times10^{-4} + 71.4\times10^{-4}) (0.01) +$

$(73.5 \times 10^{-4} + 76.3 \times 10^{-4} (0.02)] \quad = 0.41\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$

أما التوصيلية $k_{Li}+$ لأيون الليثيوم فهي :

$k_{Li}+ = 10^3 (38.7 \times 10^{-4}) (0.01) = 0.038\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$

أما عدد الانتقال لأيون فيمكن اعتباره على أساس أنه الجزء من التيار الكلي الذي يحمله ذلك الأيون . وإذا كان عندنا الكتروليت بسيط مكون من أيونين عندئذ نكتب $t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$ ، $t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda}$

وبصورة عامة عندئذ نكتب: $\frac{k_i`\ (\text{توصيلية الأيون } i)}{k\ (\text{التوصيلية الكلية})}$ = (عدد انتقال أيون i) t_i

وهكذا فعدد انتقال أيون الليثيوم هو : $t_{Li^+}\ \frac{k_{Li}^+}{k} = \frac{0.0387}{0.41} = 0.094$

أما التيار المحمول من قبل أيونات الليثيوم فيساوي التيار الكلي (0.03 A) مضروبًا بعدد انتقال هذا الأيون (0.094) وسوف يساوي $0.03 \times 0.094 = 0.00283\ A$

مثـــال (10) :

احسب سرعة أيونات Li^+ في محلول 0.1 M LiCl عندما يمر تيار مقداره أمبـير (1A) خلال أنبوبة (مساحة مقطعها $2\ cm^2$) تحوي هذا المحلول علمًا أن التوصيل المولاري لأيوني Li^+ , Cl^- هو $40\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ و $75\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ على التوالي :

الحـــل :

عدد انتقال أيون الليثيوم Li^+ يعطي كالآتي :

$$t_{Li^+} = \frac{\lambda_{Li^+}}{\Lambda_{LACl}} = \frac{40}{40+75} = 0.148$$

أما التيار الكـلي المـار خـلال الخليـة هـو 1A أو $\frac{1}{96500} = 1.03 \times 10^{-5}$ equiv , s^{-1}

ويقـوم أيـون الليثيـوم بحمـل الجـزء 0.348 مـن هـذا التيـار الكـلي أو مـا يعـادل $0.348 \times 1.03 \times 10^{-5}$ equiv , s^{-1} إن هـذا الجزء المحمـول يـساوي أيـضًا (الـسرعة) (المساحة) (المكافئات بالستيمتر مكعب) .

أي نكتب :

$$(0.1 \times 10^{-3}\ equiv.cm^{-3})\ (2\ cm^2)\ (v) = 0.348 \times 1.03 \times 10^{-5}\ equiv.s^{-1}$$

ومنها نحصل على السرعة v وقد كانت مساوية لـ $1.8 \times 10^{-2}\ cm^{-1}$

الأسئلة

1 - إن معامل الانتشار لصل الكبريت هو 10^{-7} cm^2 s^{-1} ومعامل ركوده هو $10^{-7}s$ (كلاهما عند درجة حرارية 25°C) والمطلوب :

(أ) ما هي مسافة انتشار جسيم الكبريت في زمن 10s (أهمل الركود بسبب الجذب الأرضي) .

(ب) ما هي المسافة التي يقطعها للركود بسبب الجذب الأرضي في نفس الزمن .

(أهمل الحركة الانتشارية هنا) .

2- تمتلك خلية توصيل مقاومة مقدارها 22Ω عندما ملئت بمحلول A (وهو محلول 0.1 M CH_3COO Na) وكانت المقاومة تساوي 7.3Ω عندما الخلية مملوءة بمحلول B (وهو مزيج من حجمين متساويين من 0.2 M HCl و 0.1 M CH_3COO Na) ووجد أن المقاومة تساوي 16Ω عندما كانت الخلية مملوءة بمحلول C (وهو محلول 0.1 M NaCl) علمًا أن Λ_{NaCl} تساوي $126\Omega^{-1}$ cm^2 mol^{-1} وأن λ_{Na^+} تساوي $50\Omega^{-1}$ cm^2 mol^{-1} وعلى افتراض أن التوصيل المولاري لا يتغير مع التركيز أوجد :

أولاً : ثابت الخلية k

ثانيًا : التوصيلية k والتوصيل المولاري Λ لمحلول 0.1 M CH_3COO Na

ثالثًا : التوصيلية k لمحلول B

رابعًا: $\Lambda^{+}_{H.CH3COO}$ (أي أيجاد $\lambda^{+}_{H} + \lambda_{CH3COO}$)

3 - تيار مقداره 0.1A انتقل خلال أنبوبة (مساحة مقطعها 10 cm^2) مملوءة بـ 0.1 N من الكتروليت قوي AB (وهو يعطي أيوني A^+ و B^-) .

احسب التغير في الجهد إذا كان التوصيل المولاري للالكتروليت AB يساوي $120\ \Omega^{-1}$ cm^2 mol^{-1} .

4 - إذا كان :

$\Lambda_{NaCl} = 126\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

$\Lambda_{KNO3} = 145\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

$\Lambda_{NaNO3} = 121\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

$(t_+)_{KCl} = 0.50$

وعلى افتراض أن المعلومات المعطاة أعلاه لا تتغير مع التراكيز احسب

أولاً: التوصيل المولاري لكل أيون مذكور أعلاه .

ثانيًا: A_{HCl} إذا كانت مقاومة محلول 0.1 M HCl تساوي $\frac{1}{35}$ مقاومة محلول 0.01M NaCl عندما يتم القياس في نفس خلية التوصيل .

5- ملئت خلية هتورف بمحلول 0.1 m من NSO_4 (الكتروليت قوي) إما قطبي الخلية فمصنوعة من مادة المعدن M . وعند إمرار كمية معلومة من الكهربائية خلال خلية وجد أن محلول منطقة القطب الموجب قد حقق زيادة في الوزن ضعف خسارة القطب الموجب .

والمطلوب :

أولاً: كتابة تفاعل القطب الموجب والزيادة والخسارة الناتجة من الانتقال لمحلول القطب الموجب .

ثانيًا: إذا كان الوزن الذري لـ M هو 44 (ولـ SO^{-2}_4 هو 96) احسب عدد انتقال M^{2+} في هذا المحلول .

الباب الثامن :

التحليل الكيميائي بالطرق الكهربائية

Chemical Analysis by Electrical Methods

الخلايا الجلفانية والخلايا الالكتروليتية

الخليـــة الجلفانيـــة

جهـد القطـب

تغير جهد القطب بتغير درجة التركيز (معادلة نرنست)

حســاب جهـد الخليـــة الجلفانيـة

الخليـــة الالكترونيـــة

الجهد اللازم للتحليل الكهربائي

فـــرق الجهـــد

التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب

الترسيـب بالكهربـــاء

متطلبات الزمـــن والتيار

أمثلة لتقدير الفلزات بالترسيب الكهربائي

فصل العناصر بالترسيب الكهربائي

فصـل الفلزات بالمهبـط الزئبقـــي

طرق التحليل الكولومترية

أنــواع الطـرق الكولومتريـــة

1- الطرق المباشرة

الباب الثامن :

التحليل الكيميائي بالطرق الكهربائية
Chemical Analysis by Electrical Methods

هناك علاقة وثيقة بين الكهرباء والمادة ويختص فرع الكيمياء الكهربائية بهذه العلاقة، ويمكن الاستفادة من العلاقة بين الطاقة الكهربائية والتفاعلات الكيميائية في الكيمياء التحليلية من نواح متعددة . كما يمكن استخدام الطرق الكهربائية في فصل العناصر بعضها عن البعض وكذلك في تقديرها كميًا وسيتناول هذا الفصل تلك الطرق بالتفصيل . وحيث أن معظم هذه الطرق يتضمن استخدام خلية كهربائية جلفانية أو خلية كهربائية الكتروليتية فمن الضروري أن نميز بين هذين النوعين من الخلايا الكهربائية .

الخلايا الجلفانية والخلايا الالكتروليتية :

الخلية الجلفانية هي خلية كهربائية يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة لتفاعلات كيميائية تحدث عند قطبي الخلية الأنود والكاثود أما الخلية الالكتروليتية فتحدث فيها التفاعلات الكيميائية عند القطبين نتيجة لمرور تيار كهربائي في الخلية ويمكن أن يقال بوجه عام أن التفاعلات التي تحدث عند أقطاب هذه الخلايا هي تفاعلات تأكسد واختزال تتضمن فقد أو اكتساب الالكترونات على الترتيب .

الخليــة الجلفانيــة :

سبق أن ذكرنا أن عمليات التأكسد والاختزال تتضمن انتقال الالكترونات وعلى ذلك فإن هذه التفاعلات ترتبط بمرور التيار الكهربائي ، ويمكن توضيح ذلك بالتجربة الآتية :

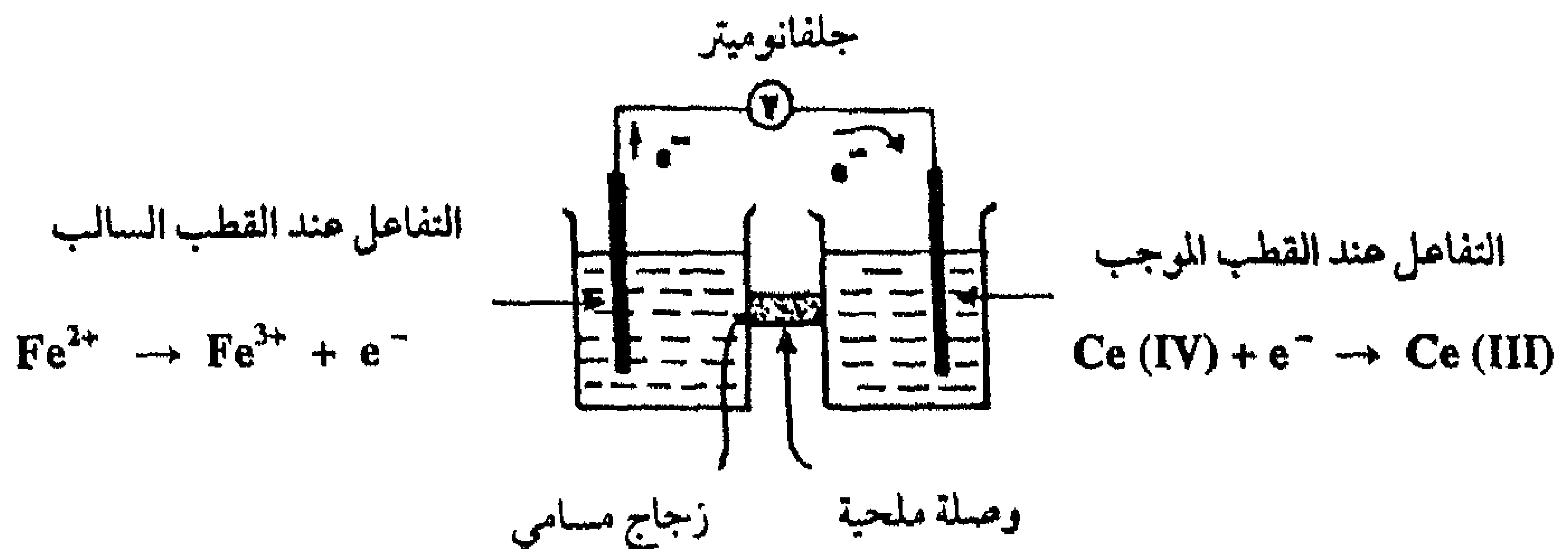
من المعلوم أن محاليل أيون السيريوم الرباعي برتقالية اللون بينها محاليل السيريوم الثلاثي عديمة اللون ويلاحظ أنه إذا أضيف محلول السيريوم الرباعي إلى محلول حامضي يحتوي على أيونات الحديد الثنائي فإن اللون البرتقالي لمحلول السيريوم يزول مما يدل على أن الحديد الثنائي اختزله إلى السيريوم الثلاثي وإذا أضيفت قطرات من محلول ثايوسيانات الصوديوم إلى المخلوط السابق يلاحظ كون اللون الأحمر دليلاً على وجود أيون الحديد الثلاثي أي أن السيريوم الرباعي اختزل إلى السيريوم الثلاثي وتأكسد الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي ويمثل التفاعل بالمعادلة :



$$Ce(IV) + Fe(II) \rightarrow Ce(III) + Fe(III)$$

فإذا وضعنا محلولاً حامضيًا للحديد الثنائي في كأس ومحلول السيريوم الرباعي في كأس آخر ووضع سلك بلاتين في كل كأس ووصل السلكان كما هو موضح بالشكل التالي ثم وصل المحلولان عن طريق وصلة تحتوي على محلول ملحي بحيث يكون طرفاها من زجاج مسامي يسمح بمرور الأيونات يلاحظ مرور تيار كهربائي تدل عليه قراءة الجلفانومترا المتصل بطرفي سلكي البلاتين .

ويلاحظ أثناء التجربة أن اللون البرتقالي لمحلول السيريوم الرباعي يخف تدريجيًا، كما أن إضافة محلول ثيوسيانات الصوديوم في الكأس الأيسر يبين أن الحديد الثنائي يتأكسد إلى الحديد الثلاثي .



ويمكن تلخيص ما يحدث في الآتي :

1- يتأكسد الحديد الثنائي على سطح البلاتين في الكأس الأيسر



$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$

2- وتمر الالكترونات في السلك الخارجي إلى البلاتين في الكأس الأيمن حيث تختزل أيونات السيريوم الرباعي إلى السيريوم الثلاثي



$Ce(IV) + e^- = Ce(III)$

وتكون النتيجة النهائية هي انتقال الالكترونات خلال السلك من اليسار إلى اليمين كما يتضح من انحراف الجلفانومتر. ولكي يمر التيار في المحلول لابد أن تنتقل الأيونات الموجبة (الكاتيونات) خلال الوصلة الملحية إلى محلول السيريوم أو تنتقل أيونات سالبة (أنيونات) خلال الوصلة الملحية إلى محلول الحديد .

والواقع أن كلا الكاتيونات والأيونات تحمل التيار الكهربائي خلال المحلول وتعتمد كمية الأنيونات العابرة خلال الوصلة الملحية بالنسبة إلى كمية الكاتيونات العابرة على مدى سهولة حركة كل منهما فأيون الهيدروجين صغير الحجم سريع الحركة يحمل من التيار قدرًا كبيرًا إذا قورن بما ينقله أيون الكلوريد كبير الحجم بطيء الحركة .

ويطلق على الجزء من التيار الذي يحمله الأنيون بعدد النقل (**Transport Number**) للأنيون ويرمز له بالرمز (t_a) كما يرمز له للجزء الذي يحمله الكاتيون بالرمز (t_c) وإذا تساوت شحنة الكاتيون بشحنة الأنيون فإن مجموع الجزئين هو الواحد الصحيح أي ($t_a + t_c = 1$) .

يتضح من التجربة السابقة أن تفاعلات التأكسد والاختزال عند قطبي الخلية أدت إلى توليد تيار كهربائي أي أن الطاقة الكيميائية يمكن أن تحول إلى طاقة كهربائية ويكون فرق الجهد الناتج مناسبًا لطاقة تفاعل التأكسد والاختزال وحيث أنه يمكن أن يقاس فرق الجهد بسهولة ودقة فإنه يمكن بالتالي قياس طاقة تفاعل التأكسد والاختزال .

جهد القطب :

يمكن أن يعرف القطب بإحدى الحالات الآتية :

1- ساق من فلز موصل مغمور في محلول يحتوي على أحد أيوناته مثل ساق من الرصاص مغمور في محلول من نترات الرصاص ويرمز له بالرمز $Pb^{o}_{(s)} / Pb^{2+}$ ويدل الرمز (o) على أن الفلز في حالته العنصرية وتكافؤه مساو للصفر ويرمز الحرف (s) إلى كلمة (solid) أي الحالة الصلبة أما الخط المائل فيمثل الحد الفاصل بين الفلز الصلب والمحلول المحتوي على أيونات ويكون التفاعل الحادث عند هذا القطب هو تفاعل تأكسد واختزال هكذا .



(تأكسد) $Pb^{(o)}_{(s)} = Pb^{2+} + 2e$ أو (اختزال) $Pb^{2+} + 2e = Pb^{(o)}_{(s)}$

2- ساق من فلز خامل كالذهب أو البلاتين مغمور في محلول يحتوي على أيونات في حالتين على الأقل من حالات التكافؤ : $Pt^{(o)}_{(s)} / Fe^{2+}$ و Fe^{3+}

وقد يكون التفاعل الحادث على سطح البلاتين تفاعل تأكسد حيث تتحول أيونات الحديد الثنائي إلى أيونات الحديد الثلاثي وقد يكون تفاعل اختزال حيث يحدث العكس .

3- أقطاب تتضمن أحد الغازات كالهيدروجين يدفع في المحلول ويمتز على سطح صفيحة من البلاتين الأسود مغمورة في محلول مائي يحتوي على أيونات الهيدروجين .

ويمثل التفاعل الحادث كالآتي :



تأكسد $\frac{1}{2} H_{2(g)} = H^{+} + e$ أو اختزال $H^{2+} + e = \frac{1}{2} H_{2(g)}$

ويرمز الحرف (g) إلى كلمة (gas) أي غاز. ويعرف مثل هذا القطب بقطب الهيدروجين .

وتختلف المواد فيما بينهما في قدرتها على اكتساب الالكترونات لتختزل أو قدرتها على فقد الالكترونات لتؤكسد، وتقاس القدرات بما يسمى جهد القطب، ولا يمكن قياس هذا الجهد لقطب منفرد ولكن يمكن قياس فرق الجهد لقطبين مختلفين فإذا اتخذنا جهد أحد القطبين كجهد مرجع (Reference) فيمكن أن يقاس جهد القطب الآخر بالنسبة لجهد القطب المرجع .

ويستخدم غالبًا قطب الهيدروجين كقطب مرجع وقد اصطلح على أن جهده مساو للصفر وبذلك يكون فرق الجهد الناشئ من قطب الهيدروجين وقطب آخر هو جهد القطب هذا. وتوجد أقطاب أخرى تتخذ مرجعًا في قياسات مختلفة إلا أن جهدها يقاس أيضًا بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين، ومن بين هذه الأقطاب قطب الكالوميل وقطب الفضة وغيرها .

وعند كتابة التفاعل عند القطب يجب إتباع بعض القواعد التالية :

1- تكتب تفاعلات التأكسد – اختزال بشكل تفاعل اختزال فمثلاً :



$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$ $H^{+} + e^{-} = \frac{1}{2} H_2$ $Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn^{(o)}_{(s)}$

ويمثل كل من المعادلات السابقة نصف التفاعل فقط أما التفاعل الكامل فيتضمن تأكسد واختزال ويمكن استنتاجه بطرح أحد نصفي التفاعل من الآخر كما سيتضح فيما بعد .

2- تكون إشارة الجهد موجبة إذا كانت الصورة المؤكسدة من نصف التفاعل تفوق أيون الهيدروجين كعامل مؤكسد وتكون سالبة إذا كانت الصورة المؤكسدة تقل عن أيون الهيدروجين في قدرتها على الأكسدة .

3- جهد القطب القياس، E^{o} هو جهد القطب عندما تكون كل مادة تتضمنه في نصف التفاعل في حالتها القياسية، والحالة القياسية لأيون ما في حالة المحلول هي عندما تكون نشاطيته مساوية للوحدة ($a = 1$)، إلا أنه يمكن أن تعتبر النشاطية مساوية للتركيز المولاري، خصوصًا في المحلول المخفف وعلى ذلك فالحالة القياسية أيون ما هي عندما تكون درجة تركيزه المولاري مساوية للوحدة أي 1M . ويعتبر الفلز في صورته العنصرية في حالة قياسته أما الحالة القياسية للغاز فهي عندما يكون ضغطه مساويًا لضغط جوي واحد .

ويبين الجدول الآتي بعض جهود القطب القياسية وكلما كان الجهد موجبًا كلما زادت القوة المؤكسدة للصورة المؤكسدة في نصف التفاعل وكلما كان سالبًا كلما زادت القوة السالبة للصورة المختزلة في نصف التفاعل وعلى ذلك يمكن استنتاج القاعدة التالية: يمكن أن تتفاعل الصورة المؤكسدة من نصف تفاعل ما مع الصورة المختزلة من نصف تفاعل آخر أسفل الأول في جدول الأقطاب .

كما أن الصورة المؤكسدة من نصف تفاعل ما لا يمكن أن تتفاعل مع الصورة المختزلة لنصف تفاعل آخر يقع فوق الأول في الجدول المذكور فمثلاً يمكن للأيون I^-_3 أي يود مذابًا في يوديد البوتاسيوم أن يؤكسد H_2S إلى S ولكنه لا يؤكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+}. كما أن Fe^{3+} يمكن أن يؤكسد (U(IV)) إلى UO_2 ولكنه لا يؤكسد VO^{2+} إلى VO^+_2 .

جهود التأكسد القياس لبعض الأقطاب في 25°م

القطب كأنود من اليسار إلى اليمين	تفاعل التأكسد عند القطب (كأنود)	الجهد القياسي E^o (فولت)
Li ; Li^+	$Li = Li^+ + e$	3.045
Zn ; Zn^{2+}	$\frac{1}{2} Zn = \frac{1}{2} Zn^{2+} + e$	0.763
Cd ; Cd^{2+}	$\frac{1}{2} Cd = \frac{1}{2} Cd^{2+} + e$	0.403
Ag ; $AgI_{(s)}$; I	$Ag + I^- = AgI + e$	0.151
pt , H_2 , H^+	$\frac{1}{2} H_2 = H^+ + e$	0.000
Ag , $AgBr_{(s)}$; Br	$Ag + Br^- = AgBr + e$	- 0.095
pt ; Cu^+ , Cu^{2+}	$Cu^+ = Cu^{2+} + e$	- 0.153
Pt ; Fe^{2+} , Fe^{3+}	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	- 0.771
Ag ; Ag^+	$Ag = Ag^+ + e$	- 0.779
pt ; Hg^{2+}_2 , Hg^{2+}	$\frac{1}{2} Hg^{2+}_2 = Hg^{2+} + e$	- 0.920
pt ; $Cl_{2(g)}$, Cl^-	$Cl^- = \frac{1}{2} Cl_2 + e$	- 0.3595

تغير جهد القطب بتغير درجة التركيز (معادلة نرنست Nernst) :

يتغير جهد القطب عن القيمة القياسية إذا لم توجد المواد على الصورة القياسية فيتغير بتغير درجة تركيز الأيونات ويمكن تعيين قيمة الجهد تحت هذه الظروف بقياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية تحتوي على قطب مرجع كقطب الهيدروجين يتصل عن طريق

وصلة ملحية بالقطب المراد قياس جهده ويعرف بالقطب الدليل، كما يمكن حساب هذا الجهد من معادلة نرنست، فإذا مثل نصف التفاعل بالمعادلة :



$$A_{ox.} + ne^{-} = A_{red}$$

فإن معادلة نرنست تكون :

$$E = E^{o} + 2.303 \ \frac{RT}{nF} \ \log \ \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

حيث : E هي الجهد المراد قياسه ، E^{o} جهد القطب القياسي ، R الثابت العام للغازات ، T درجة الحرارة المطلقة ، n عدد الالكترونات المتضمنة في نصف التفاعل ، F هو الفارادي ويساوي 96487 كولومب ، $[A_{ox}]$ التركيز المولاري للصورة المؤكسدة ، $[A_{red}]$ هو التركيز المولاري للصورة المختزلة .

ويمكن أن تكتب المعادلة بصورة مبسطة بعد وضع قيم R ، F ، والتعويض عن T بقيمتها عند درجة الحرارة 25°م يتكون (273 + 25 = 298) ، تكون :

$$E = E^{o} + \frac{RT}{nF} \ \log \ \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

وعلى ذلك فإن جهد القطب يعتمد على النسبة بين درجة تركيز الصورة المؤكسدة A_{ox} والصورة المختزلة، A_{red} في نصف التفاعل .

مثال (1) :

احسب جهد قطب البلاتين المغمور في محلول يحتوي على القصدير الرباعي بدرجة تركيز 0.1 مولاري وعلى القصدير الثنائي بدرجة تركيز 0.01 مولاري مع العلم بأن :



$$Sn\,(IV) + 2e^{-}\,(II)\,,\ E^{o} = 0.15\ V$$

الحل :

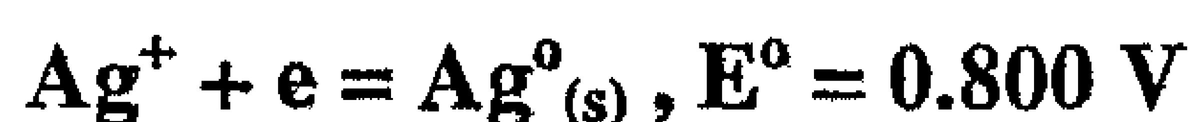
$$E = 0.15 + \frac{0.059}{2} \ \log \ \frac{[Sn\,IV]}{[Sn\,II]}$$

$$= 0.15 + 0.03 \log \ \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 0.15 + 0.03\ (+1) \quad = \ 0.18 \quad volt.$$

مثـــال (2) :

محلول يحتوي على أيونات الفضة Ag^+ ومغمور فيه قطـب هيـدروجين قيـاسي وقطـب الفضة وقد وجـد أن جهـد الأخـير هـو 0.692 فولـت، احـسب التركيـز المـولاري لأيـون الفضة في المحلول .

الحــل :



$$Ag^+ + e = Ag^o_{(s)} \ , \ E^o = 0.800 \ V$$

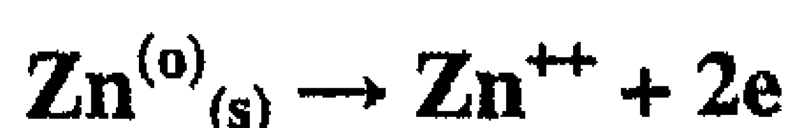
$$E = 0.800 + 0.059 \log [\ Ag^+\ ] \qquad \therefore + 0.692 = 0.800 + 0.059 \log [Ag^+]$$

$$\log [\ Ag^+\ ] = \frac{-0.118}{0.059} = -1.83 \qquad \therefore \ [\ Ag^+\ ] = 1.47 \times 10^{-2} M$$

حســاب جهـد الخليــة الجلفانيـة :

لنفرض أن الخلية الجلفانية تحتوي على قطب من الزنك مغمـور في محلـول يحتـوي عـلى أيونات الزنك تركيزها 01. مولاري وقطب من النحاس مغمور في محلول يحتوي على أيونات النحاسيك بتركيز M 1 ويتصل محلولاً الزنك والنحاس بوصـلة ملحيـة كـما بالـشكل التـالي حيث التفاعل عند الأنود أكسدة الزنك الفلزي إلى أيونـات الزنـك، والتفاعـل عنـد المهـبط اختزال أيونات النحاس إلى فلز النحاس .

التفاعل عند المصعد

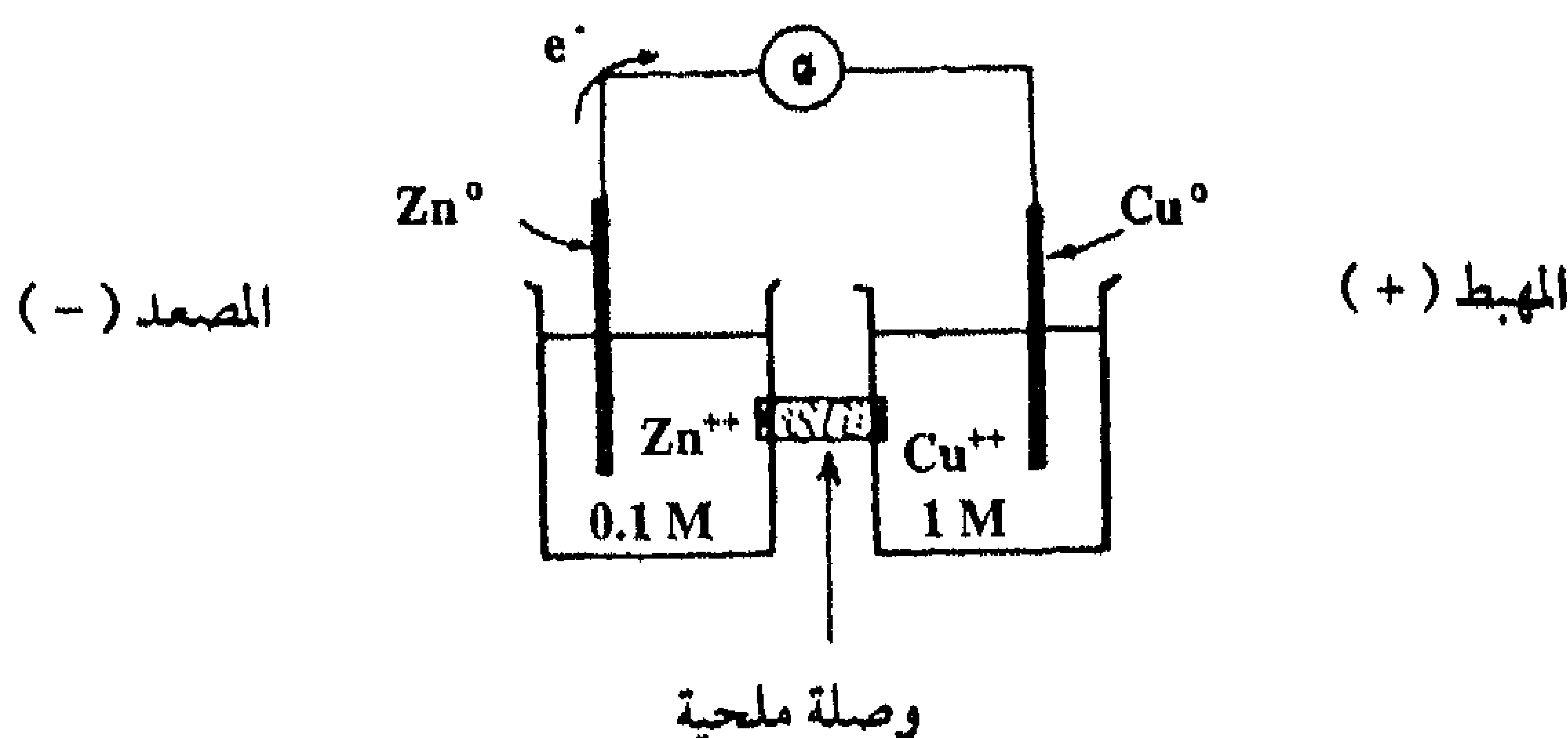


$$Zn^{(o)}_{(s)} \rightarrow Zn^{++} + 2e$$

التفاعل عند المهبط



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{(o)}_{(s)}$$



يمكن حساب جهد الخلية والتفاعل الكلي فيها كما يلي :

1- يكتب نصف التفاعل – كتفاعل اختزال القطب ذي الجهد الموجب الأكبر ويكتب أمامه جهد القطب بالفولت وقد يكون هذا الجهد القياس، E^o إذا كانت درجة تركيز المحلول 1 مولاري، أما إذا اختلفت درجة التركيز عن 1 مولاري فيحسب جهد القطب من معادلة نرنست كما سبق شرحه .

2- يكتب نصف التفاعل – كتفاعل اختزال أيضًا – للقطب ذي الجهد الأقل ويكتب أمامه جهد القطب بالفولت .

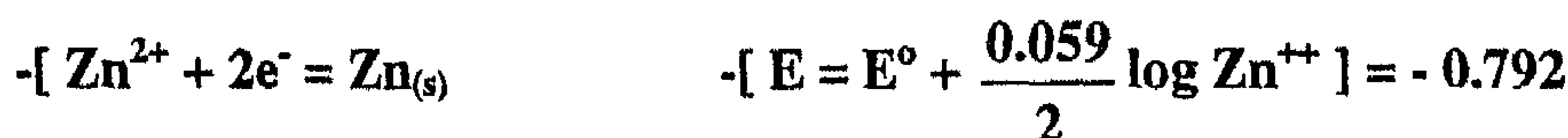
3- نطرح نصف التفاعل الثاني من الأول وكذلك جهد الثاني من الأول فينتج التفاعل الكلي وجهد الخلية. ويمكن أن نمثل الخلية كالآتي :



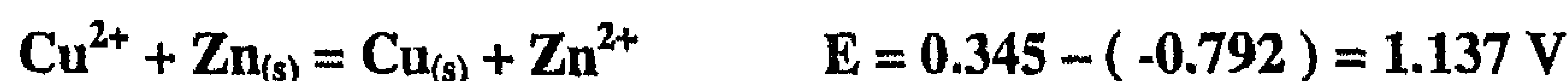
$$Zn_{(s)} / Zn^{++} (0.1M) // Cu^{2+} (1M) / Cu_{(s)}$$



$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)} \qquad E = E^o = 0.345$$



$$-[Zn^{2+} + 2e^- = Zn_{(s)} \qquad -[E = E^o + \frac{0.059}{2} \log Zn^{++}] = -0.792$$

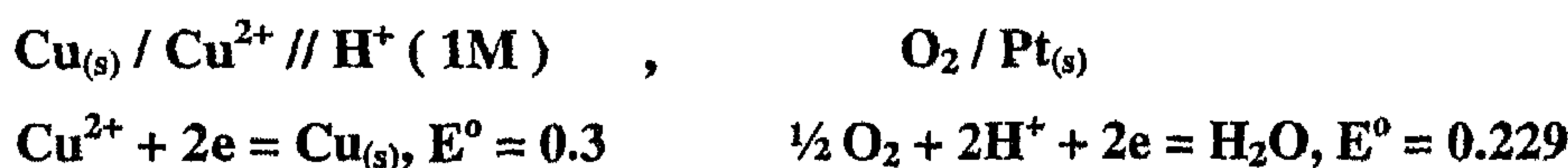


$$Cu^{2+} + Zn_{(s)} = Cu_{(s)} + Zn^{2+} \qquad E = 0.345 - (-0.792) = 1.137 \text{ V}$$

الخليــة الالكترونيــة :

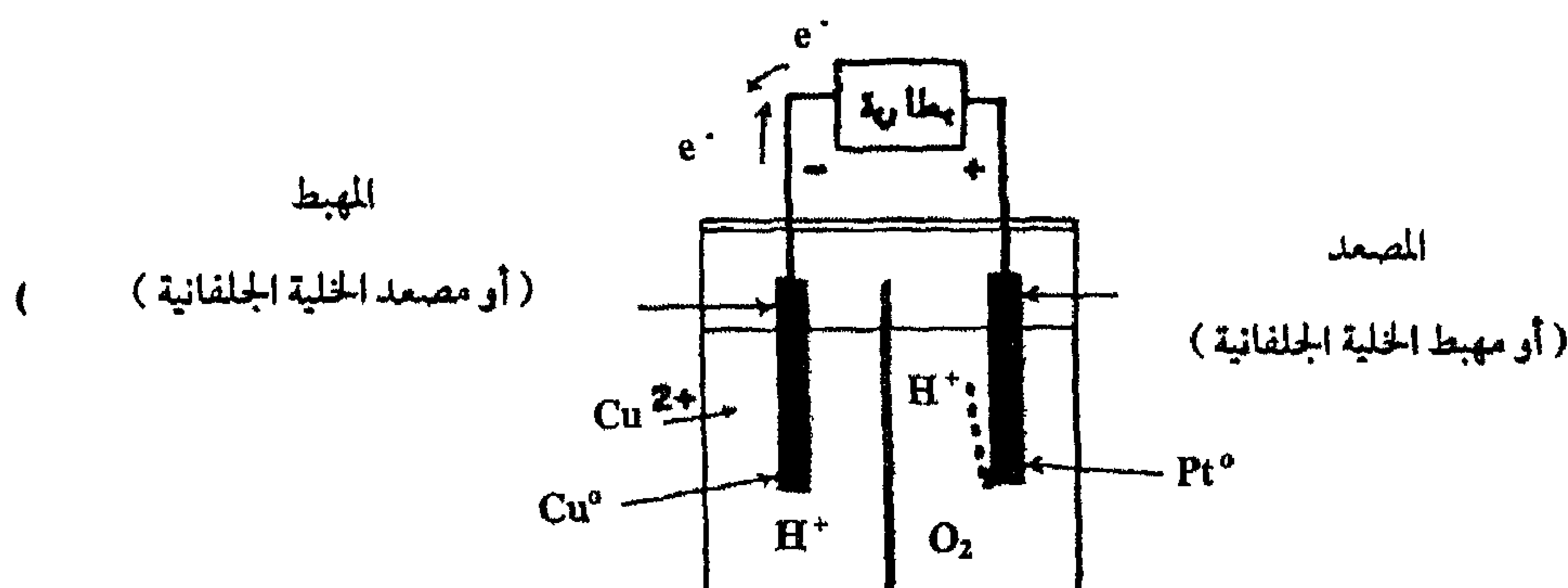
في هذه الخلية تحدث التفاعلات الكيميائية نتيجة لوجود فرق جهد كهربائي يفرض على الخلية ويعمل فرق الجهد هذا على معارضة مرور التيار الناشئ من خلية جلفانية تتضمنها الخلية الالكتروليتية، وعلى ذلك فإن التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب والتفاعل الكلي في الخلية هي عكس التفاعل التلقائي الذي يحدث في الخلية الجلفانية. ويكون فرق الجهد اللازم لعملية التحليل الكهربائي أكبر بقليل من جهد الخلية الجلفانية المعاكس

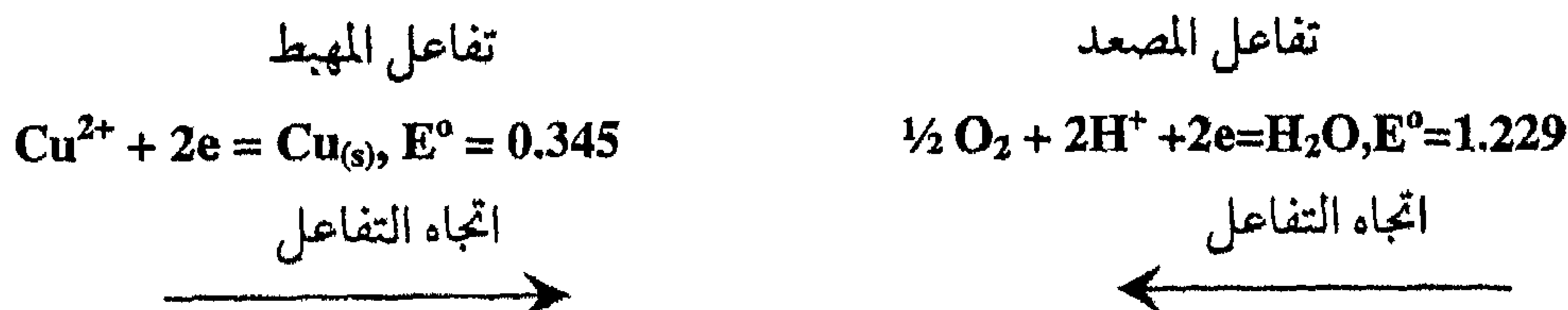
وعلى سبيل المثال يمكن أن ناخذ في الاعتبار الخلية الآتية :





يلاحظ أن أي خلية الكتروليتية تتضمن أيضًا خلية جلفانية وتحدث التفاعلات في الخلية الجلفانية كما هو موضح باتجاه السهم إذا أن الالكترونات تؤخذ بالقطب السالب وتمر في السلك الخارجي إلى القطب الآخر (الموجب) كما هو موضح بالشكل التالي :





يلاحظ في الخلية الالكتروليتية السابقة أن النحاس ما زال هو القطب السالب والبلاتين هو القطب الموجب، إلا أن الجهد المفروض على الخلية يحتم مرور الالكترونات من القطب السالب إلى القطب الموجب في الاتجاه المضاد أي تمر الالكترونات e^- من القطب السالب خلال المحلول إلى القطب الموجب ، مما يؤدي إلى انعكاس التفاعلات عند القطبين إذا قورنت بتفاعلات الخلية الجلفانية، ويكون التفاعل الكلي في الخلية الالكتروليتية هو مجموع التفاعلين الحاصلين عند القطبين أي :



أما جهد الخلية جلفانية كانت أم الكتروليتية فهو الفرق بين جهدي القطبين مع ملاحظة أنه عند إيجاد القطب من الجداول يجب أن نأخذ جهد الاختزال الممثل لنصف التفاعل الاختزالي مثالاً : $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu , E^{o} = 0.345$

فالتفاعل المبين هو تفاعل اختزال والجهد 0.345 فولت هو جهد القطب الاختزالي ويلاحظ أن التفاعل العكس تفاعل أكسدة والجهد في هذه الحالة هو جهد القطب التأكسدي وهو نفس القيمة إلا أنه يتخذ إشارة مضادة أي ‎-0.345‎ وفي المثال الذي نحن بصدده بكون جهد الخلية ‎1.229 – 0.0345 = 0.884‎ فولت .

والحد الأدنى للجهد اللازم لتشغيل الخلية الالكتروليتية هو أساسًا جهد الخلية الجلفانية المتضمنة في الخلية الالكتروليتية ويجب وضع قوة دافعة كهربائية خارجية لمواجهة الجهد التلقائي للخلية الجلفانية، ومن الناحية العملية تحتاج الخلية الالكتروليتية إلى قوة دافعة كهربائية أكبر من هذا الحد الأدنى وذلك بسبب مقاومة الخلية وظاهرة فرق الجهد .

ويلاحظ أنه في كلتا الحالتين الجلفانية والالكتروليتية يكون المهبط هو القطب الذي يحدث عنده تفاعل الاختزال أما المصعد فهو القطب الذي يحدث عنده التفاعل الأكسدة. كما يلاحظ أن المصعد هو القطب السالب في الخلية الجلفانية وهو القطب الموجب في الخلية الالكتروليتية .

الجهد اللازم للتحليل الكهربائي :

في الخلية الالكتروليتية كالتي تستخدم في عمليات ترسيب العناصر عن أحد القطبين تستهلك كمية كبيرة من الطاقة الكهروكيميائية لترسيب فلز من محلوله، ويتغير الجهد اللازم لتشغيل الخلية باستمرار عملية الترسيب وتغير تركيب المحلول .

يضاف إلى ذلك أن الجهد المستخدم يجب أن يزيد على جهد الخلية الجلفانية بكمية تعرف بفوق الجهد وتتغير أيضًا قيمة فوق الجهد هذا أثناء عملية التحليل الكهربائية وذلك بعوامل مختلفة والجهد اللازم لتشغيل الخلية الالكتروليتية عند قيمة معينة للتيار يمكن أن يمثل بالمعادلة :

الجهد اللازم للخلية = الجهد الرجعي + الجهد الناتج من مقاومة الخلية

فإذا رمزنا للجهد اللازم استخدامه بالرمز (E_{appl}) وللجهد الرجعي بالرمز (E_{back}) وللمقاومة بالرمز R وللتيار بالرمز i فإن : $E_{appl} = E_{back} + iR$

وتوجد معظم المقاومة في الحيز من الخلية الموجود بين القطبين . ويتضمن الجهد الرجعي كميتان أحدهما الجهد الانعكاسي (E_{rev}) الناتج من الخلية الجلفانية المتضمنة في الخلية الالكتروليتية والأخرى فوق الجهد أي أن :

$$E_{back} = E_{rev} + \text{Overvoltage}$$

ويمكن حساب الجهد الانعكاسي باستخدام معادلة نيرنست السابق ذكرها .

فــرق الجهــد :

يقال أن قطبًا ما قد استقطب إذا جعل جهده مخالفًا للجهد الانعكاسي المحسوب من معادلة نرنست ويكون مقدار الاستقطاب ممثلاً لقيمة فوق الجهد لهذا القطب . فإذا رمز لفرق الجهد بالرمز " أيتا " η فإن : $\eta = E - E_{rev}$

ويوجد نوعان لفوق الجهد يعرف أحدهما بفوق الجهد التركيزي ويعرف الآخر بفوقالجهد التنشيطي. ويحدث فوق الجهد التركيزي عندما تكون سرعة الاختزال (أو التأكسد) عند القطب كبيرة إلى حد أن تتغير درجة تركيز الأيون المختزل (أو المؤكسد) عند سطح القطب عن درجة تركيزه في المحلول ككل .

مثـــال (3) :

وجد أن تركيز أيونات النحاس Cu^{2+} عند القطب الذي يترسب عليه النحاس تساوي 10^{-4} جزيئي وأن درجة التركيز في المحلول 10^{-2} جزيئي، احسب فوق الجهد التركيزي .

الحــل :

لحسابه وفقًا لمعادلة نرنست يجب أن يكون جهد قطب النحاس كالآتي :

$$E_{rev} = 0.345 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-2} = 0.286 \text{ volt.}$$

ويكون الجهد نتيجة لفوق الجهد التركيزي كالآتي :

$$E = 0.345 \frac{0.059}{2} \log 10^{-4} = 0.227 \text{ volt.}$$

ويكون فرق الجهد التركيزي هو الفرق بين هذين الجهدين أي أن :

$$\eta = E - E_{rev} = 0.225 - 0.285 = 5\ 0.060 \text{ volt.}$$

هذا ويمكن تقليل فرق الجهد التركيزي بتحريك المحلول باستخدام مقلب كهربائي وبتشغيل الخلية عندما تكون كثافة التيار قليلة نسبيًا، أي تساوي شدة التيار بالأمبير مقسومة على مساحة سطح القطب بالسنتمترات المربعة. أما فوق الجهد التنشيطي فهو الجهد الإضافي اللازم لدفع التيار في الخلية ضد الجهد الانعكاسي للخلية الجلفانية يفرض أنه لا يوجد فرق جهد تركيزي .

وتتراوح قيمة فرق الجهد التنشيطي من جزء ضئيل جدًا من الفولت لترسيب فلز على سطح قطب بلاتين لامع إلى بضعة أعشار الفولت لانطلاق بعض الغازات عند قطب ما وتعتمد قيمة فوق الجهد التنشيطي لقطب ما على ظروف سطح القطب وشدة التيار المار أي تقل قيمة فرق الجهد كلما قلت شدة التيار ، وعلى عوامل أخرى. ويبين الجدول الآتي فرق الجهد للأوكسجين والهيدروجين عند ظروف مختلفة .

فرق الجهد التنشيطي للهيدروجين والأوكسجين

كثافة التيار	الهيدروجين		الأوكسجين	
أمبير / سم2	بلاتين لامع	بلاتين مبتلن (أسود)	بلاتين لامع	بلاتين مبتلن
0.001	0.024	0.015	0.72	.040
0.01	0.068	0.030	0.85	10.52
0.1	0.29	0.041	1.28	0.64
1.00	0.68	0.048	1.49	0.79

ويمكن أن يوجد فوق الجهد عند كل من القطبين ويؤدي إلى جهد أكثر إيجابية للتأكسد عند المصعد وجهد أكثر سالبية للاختزال عند المهبط وعلى ذلك يكون فرق الجهد عند المصعد، η a موجب وفرق الجهد عند المهبط ηc سالب (يرمز الحرف a إلى Anode أي المصعد ويرمز الحرف c إلى Cathode أي المهبط) . وعلى ذلك يكون فرق الجهد اللازم للتحليل الكهربائي:

$$E = (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) + iR$$

حيث ترمز E_c و E_a إلى جهد المهبط وجهد المصعد على التوالي المحسوبة من معادلة نرنست واستخدام قيمة جهد القطب القياسي المستخرج من جداول خاصة ويكون الجهد اللازم لمقاومة مرور التيار في المحلول (iR) قليلاً نسبيًا ويبلغ حوالي نصف فولت .

التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب :

إن التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب في الخلايا الالكتروليتية هي التفاعلات التي تتطلب أقل قيمة من القوة الدافعة الكهربائية وعلى ذلك فإذا كان من المحتمل حدوث أكثر من تفاعل عند القطب فإن تفاعل التأكسد الذي يتطلب أقل جهد موجب مضافًا إليه فرق الجهد وهو التفاعل الذي يحدث عند المصعد . كما أن تفاعل الاختزال الذي يتطلب أقل جهد سالب (بالنسبة إلى المصعد) هو الذي يحدث عند المهبط، وكثيرًا ما يلعب فرق الجهد دورًا هامًا في تحديد التفاعل الذي سيحدث عند قطب ما .

ولتوضيح هذه النقاط نأخذ في الاعتبار التحليل الكهربائي لمحلول يحتوي على أيونات الزنك Zn^{2+} في محلول جزيئي من حامض الهيدروكلوريك باستخدام قطبين من البلاتين اللامع. حيث نجد أن تفاعلات التأكسد المحتمل حدوثها (عند المصعد) هي تأكسد أيون الكلوريد إلى كلور أو تأكسد الماء إلى أوكسجين .

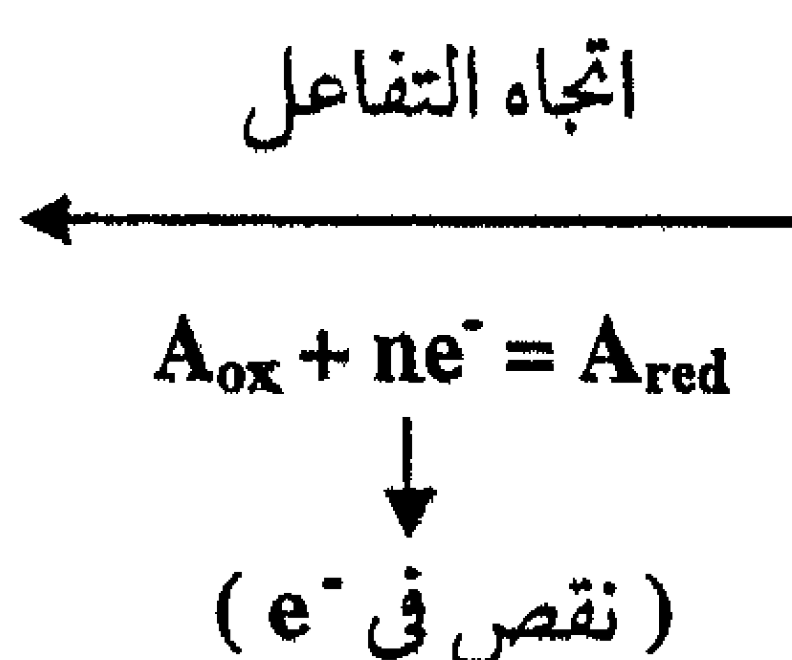


$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

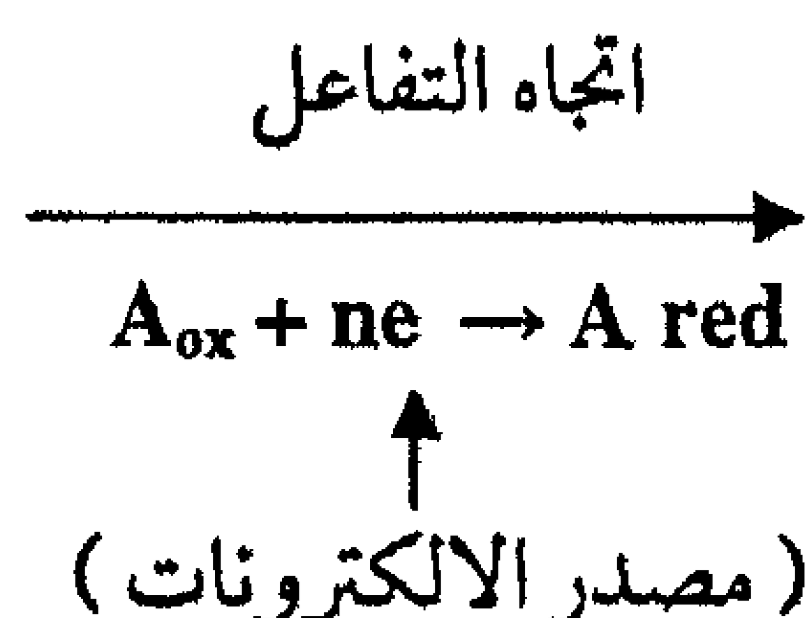


$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

ولكي يحدث أي من هذين التفاعلين لابد أن نجعل جهد المصعد أكثر إيجابية من جهد الاختزال لنصف التفاعل . حيث أنه من المعلوم أن القطب إذا وجد مع كميات معينة من الصورة المؤكسدة A_{ox} والصورة المختزلة A_{red} يتخذ جهدًا ثابتًا عند الوصول إلى حالة الاتزان، فلو فرض عليه جهد أكثر إيجابية (أي نقص في الالكترونات) فإن حالة الاتزان تنحرف إلى اليسار :



وبالتالي إذا فرض على القطب المذكور جهد أكثر سالبية (مصدر الكترونات) انحرف التفاعل إلى جهة اليمين .



ولنعد الآن إلى مثالنا فنجد أن أكسدة الماء إلى الأوكسجين يتطلب جهدًا أقل إيجابية من الجهد اللازم لأكسدة أيون الكلوريد إلى الكلور .



$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl \qquad E^o = 1.36$



$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O \qquad E^o = 1.23\ (H^+ = 1M)$

إلا أن فرق الجهد اللازم لتصاعد الأوكسجين على سطح البلاتين لا يقل عن 0.4 أو 0.5 فولت بينما نجد أن فرق الجهد لتأكسد الكلوريد إلى كلور قليل جدًا وعلى ذلك فإن تفاعل التأكسد المفضل هو تأكسد الكلوريد إلى الكلور . $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ أما تفاعلات

الاختزال المحتملة عند المهبط فهي :


$2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$ $E^o = 0.00$ ($H^+ = 1M$)


$Zn^{2+} + 2e^- = Zn_{(s)}$ $E^o = - 0.76$

ومن الواضح أن اختزال أيونات الهيدروجين تتطلب جهدًا أقل سالبيه من الجهد اللازم لاختزال أيونات الزنك، وحتى لو أخذنا في الاعتبار فرق الجهد اللازم لتصاعد الهيدروجين (0.3 أو 0.4 فولت مأخوذًا بقيم سالبيه) فإن اختزال أيونات الهيدروجين لا زالت تمثل التفاعل الذي يتطلب أقل جهد سالب وعلى ذلك فيحدث التفاعل :


$2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$ عند المهبط

أما إذا كان المحلول قلويًا فيمكن أن يرسب الزنك على المهبط إذا أنه في هذه الحالة تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين ضئيلة جدًا فيحدث تصاعد الهيدروجين عند جهد أكثر سالبيه كما يتضح فيما يلي :


$H^+ + e^- = ½ H_{2(g)}$ $E^o = 0.00 V$ ($H^+ = 1M$)

وعندما يكون الأس الهيدروجين (pH) = 10 تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين 10^{-10} ويكون الجهد – محسوبًا من معادلة نرنست – كالآتي :

$$E = 0.00 + 0.059 \log 10^{-10} = - 0.59 V$$

ويصبح هذا الجهد أيضًا أكثر سالبيه نتيجة لفرق الجهد وقد يصل إلى -1.0 فولت وعلى ذلك فإن الزنك يرسب تحت هذه الظروف ولا يتصاعد الهيدروجين إلا إذا استخدام جهد أكثر سالبيه من -1.0 فولت .

وعند فصل المواد بالتحليل الكهربائي يكون اختزال أيون الفلز إلى الفلز وترسيبه على المهبط هو التفاعل الأساسي .


$M^{n+} + ne^- = M^o_{(s)}$

ومن تفاعلات المهبط الشائعة اختزال أيون فلز إلى أيون آخر في حالة تأكسد أقل من الأول كاختزال الحديد الثلاثي إلى الحديد الثنائي أو اختزال النحاس الثنائي إلى النحاس الأولى .



$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$



$$Cu^{2+} + e^- + 3Cl^- = CuCl^{2-}_3$$

كما يحدث أيضًا عند المهبط اختزال أيونات الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين .



$$H^+ + e = \frac{1}{2} H_{2(g)}$$

وانفصال الهيدروجين عند المهبط يشكل صعوبة كبيرة في فصل العناصر بالترسيب الكهربائي، ففي المحلول الحامضي لا يمكن أن تختزل إلا عدد ضئيل من الفلزات التي تتطلب جهدًا موجبًا بفرق الجهد اللازم لانفصال الهيدروجين عند مهبط بلاتين فيمكن مثلاً أن يفصل النحاس بالترسيب الكهربائي في وسط حامضي ويمثل هذا الترسيب طريقة تحليلية هامة للنحاس. ويتضمن التفاعل عند المصعد عادة تصاعد غاز الأوكسجين :



$$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O \qquad E = 1.23 \ (H^+ = 1M)$$

ونظرًا لأن فرق الجهد اللازم لانفصال الأوكسجين على قطب بلاتين يكون كبيرًا نسبيًا فلابد أن يرتفع جهد المصعد إلى قيمة أكبر من **1.23** ببضعة أعشار من الفولت .

وفي المحاليل القلوية يكون الجهد اللازم لتصاعد الأوكسجين عند المصعد أقل إيجابية. فمثلاً إذا كان (**pH**) الأس الهيدروجيني **7** يمكن حساب الجهد كالآتي :

$$E = 1.229 + \frac{0.059}{2} \log [H^+]^2 \quad = 1.229 + 0.059 \log 10^{-7}$$

$$= 1.229 - 0.413 = 0.81$$

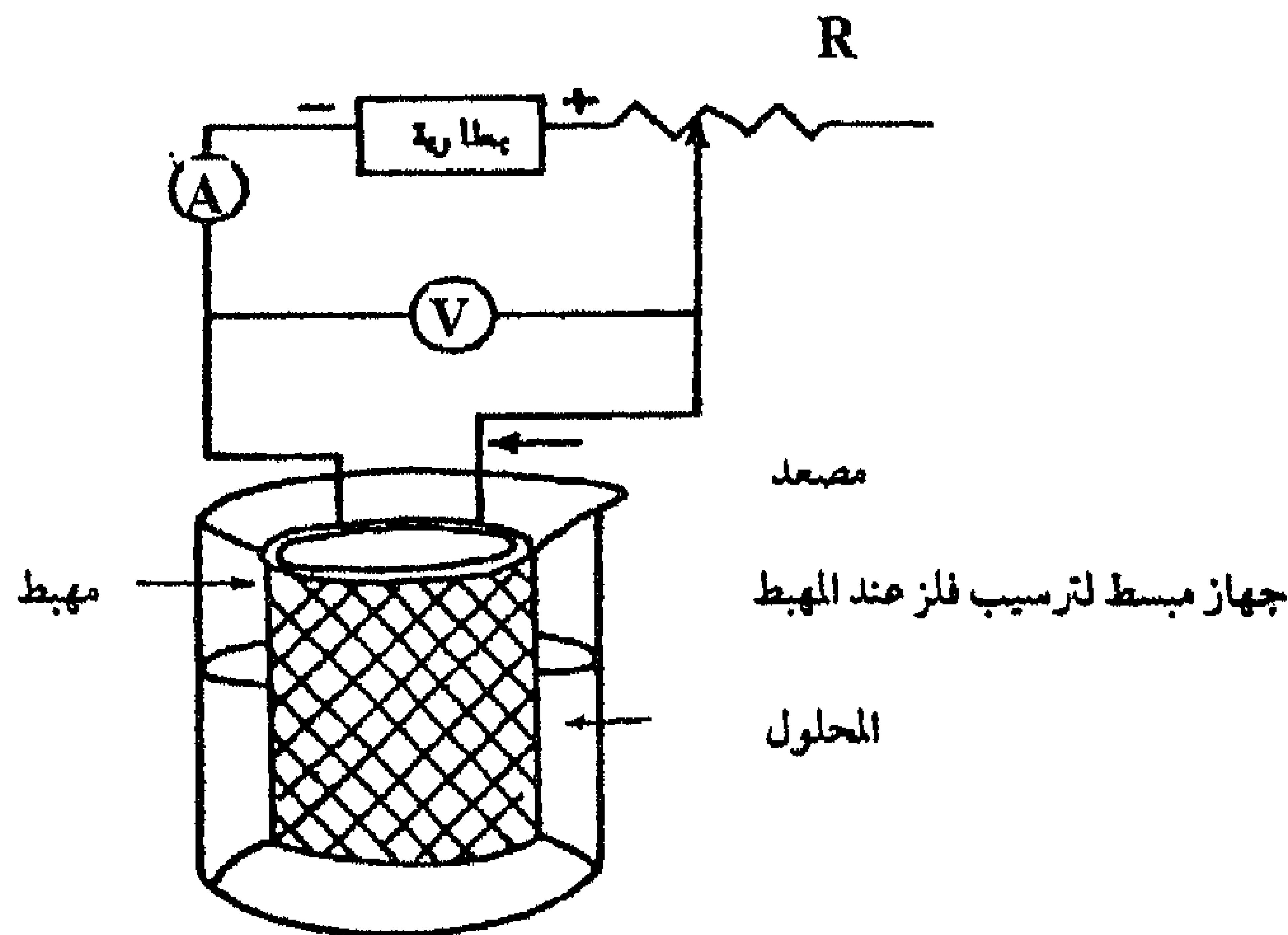
ولابد أن يكون الجهد المستخدم فعلاً أكبر من **0.81** فولت وذلك بسبب ظاهرة فرق الجهد .

الترسيب بالكهرباء :

يستخدم لذلك الجهاز المبين بالشكل التالي حيث يمر تيار مستمر من البطارية ويقاس فرق الجهد للخلية بالفولتميتر (V) ويسجل التيار بالأميتر (A) ، ويمكن ضبط جهد الخلية باستخدام المقاومة المتغيرة (R). ويتكون من اسطوانتين من مشبك البلاتين ويحرك المحلول بمقلب كهربائي أو مقلب مغناطيسي.(ويترسب الفلز على المهبط ويكون قد وزن من قبل وعندما تتم عملية الترسيب يجفف المهبط ويعاد وزنه وتحسب كمية الفلز المترسب من الزيادة في وزن المهبط) .

متطلبات الزمن والتيار :

تتضح العلاقة بين شدة التيار الكهربائي والزمن بالثانية المتضمن في عمليات الترسيب بالكهرباء مما يأتي :



من المعلوم – بحسب قوانين فارادي – أن الفارادي الواحد من الكهرباء (96487 كولومب) يلزم لترسيب مكافئ جرامي واحد من الفلز ويكون عدد وحدات الفارادي مساويًا لكمية الكهرباء بالكولومب مقسومة على الفارادي (96487 كولومب) وتمثل عدد وحدات الفارادي أيضًا عدد الأوزان المكافئة الجرامية المترسبة .

$$\text{الأوزان المكافئة الجرامية} = \frac{\text{عدد الكولومات}}{96500} = \frac{\text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{الزمن بالثانية}}{96500}$$

ومن المعلوم أيضًا أن عدد الأوزان المكافئة هو عدد الجرامات مقسومًا على الوزن المكافئ .

$$\text{الأوزان المكافئة الجرامية} = \frac{\text{عدد الجرامات (وزن المادة بالجرام)}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$\text{وحيث أن الوزن المكافئ} = \frac{\text{وزن الصيغة (الوزن الجزيئي)}}{\text{عدد الالكترونات المتضمنة في التفاعل (N)}}$$

$$\text{الأوزان المكافئة الجرامية} = \frac{\text{عدد الجرامات} \times N}{\text{وزن الصيغة}}$$

ومن المعادلتين 1 , 2 يمكن استنتاج أن .

$$\text{الزمن بالثانية} = \frac{96500 \times \text{عدد الجرامات} \times N}{\text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{وزن الصيغة}}$$

وبذلك يمكن حساب الزمن اللازم لترسيب وزن معين من فلز ما .

أمثلة لتقدير الفلزات بالترسيب الكهربائي :

لا يوجد إلا عدد قليل من الفلزات يمكن تقديرها بالترسيب الكهربائي من وسط حامضي وهي الفلزات التي لها جهد قياس اختزالي موجب إذ إنها تترسب عادة قبل تصاعد الهيدروجين وتوجد صعوبة في تقدير أو فصل بعض الفلزات بالترسيب الكهربائي إذ يكون الفلز غير متهاسك على القطب فلا يمكن وزنه بدقة ولهذا السبب تترسب الفضة من محلول أمونيومي قلوي أو محلول قلوي يحتوي على سيانيد البوتاسيوم، وقد يكون النحاس هو الفلز الوحيد الذي يترسب من وسط حامضي وغالبًا يحتوي المحلول على حامض النتريك أو

الكبريتيك وفي الحالة الأخيرة يضاف ملح نتراتي يعمل كمزيل للاستقطاب .

يلاحظ في المراحل الأخيرة من ترسيب النحاس من وسط حامضي، يتخذ المهبط جهدًا يسمح بتصاعد الهيدروجين كتفاعل جانبي وفي وجود النترات يتكون حامض النتروز ونواتج أخرى بدلاً من تصاعد الهيدروجين الذي قد تؤثر على خواص الفلز المترسب. ويمكن تقدير الزنك بالترسيب من محلول أمونياكي أو محلول يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم .

أما الرصاص فيعتبر عنصر فريد إذ إنه يترسب على هيئة PbO_2 عند المصعد، وغالبًا ما يحتوي الأوكسيد المترسب على كمية من الأوكسجين تفوق القيمة الممثلة في الصيغة الكيميائية المذكورة ويجب أن يؤخذ ذلك في الاعتبار عند حساب وزن الفلز باستخدام هذه الصيغة. وترسيب الرصاص على هيئة ثاني أوكسيد الرصاص يعتبر طريقة جيدة للفصل .

فصل العناصر بالترسيب الكهربائي :

إن فصل العناصر بالترسيب الكهربائي يتطلب أن تكون قيمة جهد المهبط بحيث تسمح بأن يكون الترسيب ترسيبًا كميًا، أي أنه يجب أن يكون جهد المهبط اللازم للترسيب الكمي أكثر سالبية من الجهد اللازم عند المراحل الأولى من التحليل الكهربائي .

هذا بصرف النظر عن فرق الجهد الذي يجب أيضًا أن يؤخذ في الاعتبار ويتطلب أن يكون جهد المهبط أكثر سالبيه، فمثلاً يكون الجهد الأدنى اللازم لبدء ترسيب النحاس من محلول يحتوي على أيونات النحاس، Cu^{2+} بتركيز 0.1 جزيئي – محسوبًا من معادلة نرنست – كالآتي:

$$E = 0.35 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-1} = 0.35 - 0.03 = 0.32 \text{ Volt}$$

وحيث أن المقصود بالترسيب الكمي هو الترسيب الذي لا يبقى من أيونات النحاس إلا جزءًا في كل ألف جزء منه فإن التركيز النهائي لأيونات النحاس لا يجب أن يزيد على 10^{-4} جزيئي ويكون جهد المهبط عند هذا التركيز كالآتي :

$$E = 0.35 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-4} = 0.23 \text{ Volt.}$$

وإذا أخذنا في الاعتبار فرق الجهد عند المهبط والجهد اللازم لأمرار التيار ضد مقاومة المحلول فإن جهد المهبط يجب أن يكون أكثر سالبيه من 0.23 فولت .

ويمكن فصل النحاس من أي فلز آخر بشرط ألا يبدأ هذا الفلز في الترسيب عند الجهد الذي يكون فيه ترسيب النحاس قد اكتمل فمثلاً إذا كان ترسيب النحاس يكتمل عند جهد 0.2 فولت فلا يجب أن يبدأ ترسيب الفلز الآخر عند هذا الجهد بل عند كهد سالبيه منه .

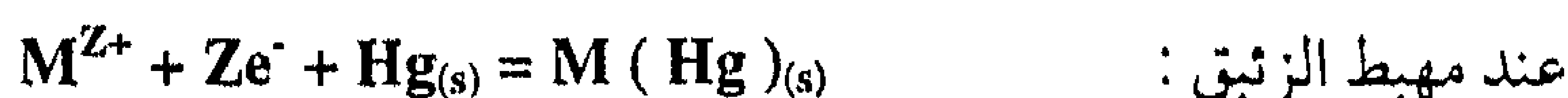
وتطبق نفس الأسس لفصل فلزات أخرى بالترسيب الكهربائي إلا إنه من الصعب جدًا التحكم في جهد المهبط طوال مدة الترسيب لأنه كلما تغيرت درجة تركيز المحلول تتغير مقاومته وتتغير أيضًا شدة التيار المار وقيمة فرق الجهد ونظرًا لهذه الصعوبات فإن الترسيب الكهربائي بالطرق العادية يعتبر طريقة فصل جيدة فقط عندما توجد فروق كبيرة في قيم الجهد اللازم لترسيب الفلزات المراد فصلها .

ويمكن إنجاز عمليات فصل أخرى بالترسيب الكهربائي وذلك بأن يظل جهد المهبط ثابتًا عند قيمة معينة فيوضع في الخلية قطب إضافي مرجع (Reference) ويوصل المهبط والقطب المرجع بمقياس للجهد وبذلك يمكن تعين قيمة جهد المهبط وهذه الطريقة أكثر دقة من حساب جهد المهبط من قيمة فرق الجهد بين المهبط والمصعد .

هذا ويجب – من وقت لآخر – ضبط جهد المهبط عند القيمة الثابتة وذلك لمقابلة التغيرات التي تطرأ على مقاومة المحلول وقيمة فرق الجهد أثناء التحليل الكهربائي وعلى ذلك فإن طريقة الترسيب الكهربائي عند جهد ثابت للمهبط تعتبر طريقة صعبة ما لم يتضمن الجهاز طريقة لضبط جهد المهبط تلقائيًا .

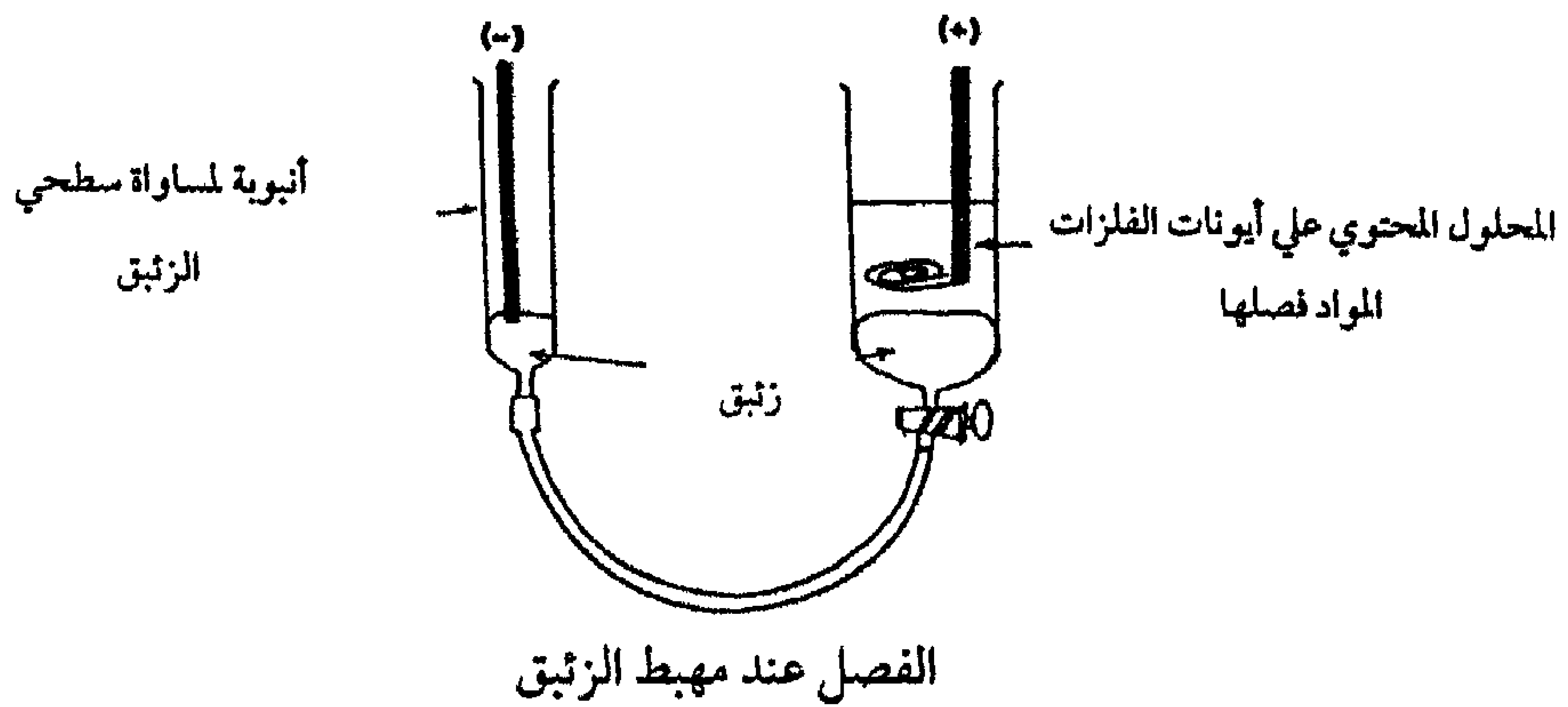
فصل الفلزات بالمهبط الزئبقي :

إن عمليات التحليل الكهربائي باستخدام مهبط الزئبق تستحق عناية خاصة ونظرًا لصعوبة تجفيف الزئبق ووزنه فإن هذه الطريقة لا تستخدم إلا لفصل الفلزات ولا تستخدم لتقديرها كميًا. وهي طريقة مفيدة جدًا للتخلص من كثير من أيونات العناصر التي تختزل عند مهبط الزئبق :



$$M^{Z+} + Ze^{-} + Hg_{(s)} = M(Hg)_{(s)}$$

وعلى هذا الأساس يمكن فصل أيونات العناصر التي تختزل عند هذا المهبط من الأيونات التي تختزل إلى الفلز عنده ومن مميزات هذه الطريقة أن الكثير من الفلزات يمكن أن تكون ملغمات مع الزئبق وبذلك تختزل عند جهد أقل سالبيه كما أن فرق الجهد للهيدروجين فرق الزئبق كبير نسبيًا مما يسهل إجراء عملية الفصل في المحلول الحامضي دون تصاعد الهيدروجين ويبين الشكل التالي الفصل عند مهبط الزئبق :



الفصل عند مهبط الزئبق

ولنفرض مثلاً أن المحلل الكيميائي يرغب في إزالة كمية كبيرة من الفلز(قد تصل إلى الجرام) بكل سرعة ممكنة ويحتاج ذلك إلى كمية كبيرة من الزئبق مع التحريك بمقلب ميكانيكي أو مقلب مغناطيسي وعند استخدام مهبط الزئبق لا تحاول اختزال أيونات فلزات معينة وإنما يفرض على الخلية جهد معين بحيث تختزل جميع الأيونات القابلة للاختزال في أقصر وقت ممكن. وفيما يلي يبان بالفلزات التي يمكن أن تفصل كميًا من محاليل تحتوي على حامض الكبريتيك ، 0.15 جزيئي .

Ag , As , Au , Bi , Cd , Co , Cr , Cu , Fe , Ga , Ge , In , Ir , Mo , Ni , Os , Pb , Pd , Po , Re , Rh , Se , Te , Pt , Zn ,

وفيما يلي بيان بالفلزات التي تختزل اختزاليًا جزئيًا : **Mn , Ru , Sb** أما بقية الفلزات فتبقى في المحلول دون اختزال .

طرق التحليل الكولومترية : Coulometry :

تعتمد هذه الطرق على قياس كمية الكهرباء (مقدرة بالكولوم) اللازمة لتفاعل كمي من التفاعلات الكيموكهربائية، وتحسب كمية المادة المتفاعلة من قانون فاراداي للتحليل الكهربائي، وتتطلب هذه الطرق معرفة مدى كفاءة التيار أي أنه لابد من وجود علاقة معلومة بين عدد الكولومات وعدد المكافئات الجرامية للمواد التي تؤكسد أو تختزل، ونظرًا لأن المقاس في هذه الطرق هو عدد الكولومات المستخدمة فإن هذه الطرق تعرف بطرق التحليل الكولومترية .

والطرق الكولومترية أكثر استخدامًا وانتشارًا من طرق الترسيب الكهربائي إذ أنها تتضمن أيضًا التفاعلات التي ينتج عنها غاز ما كما تتضمن التفاعلات التي يكون فيها كل من المادة المتفاعلة والمادة الناتجة من الأنواع الذائبة، هذا ويمكن بهذه الطرق أن تقدر بدقة كميات من المواد تبلغ من الضآلة جدًا بحيث لا يمكن أن توزن أو تعاير بالطرق العادية .

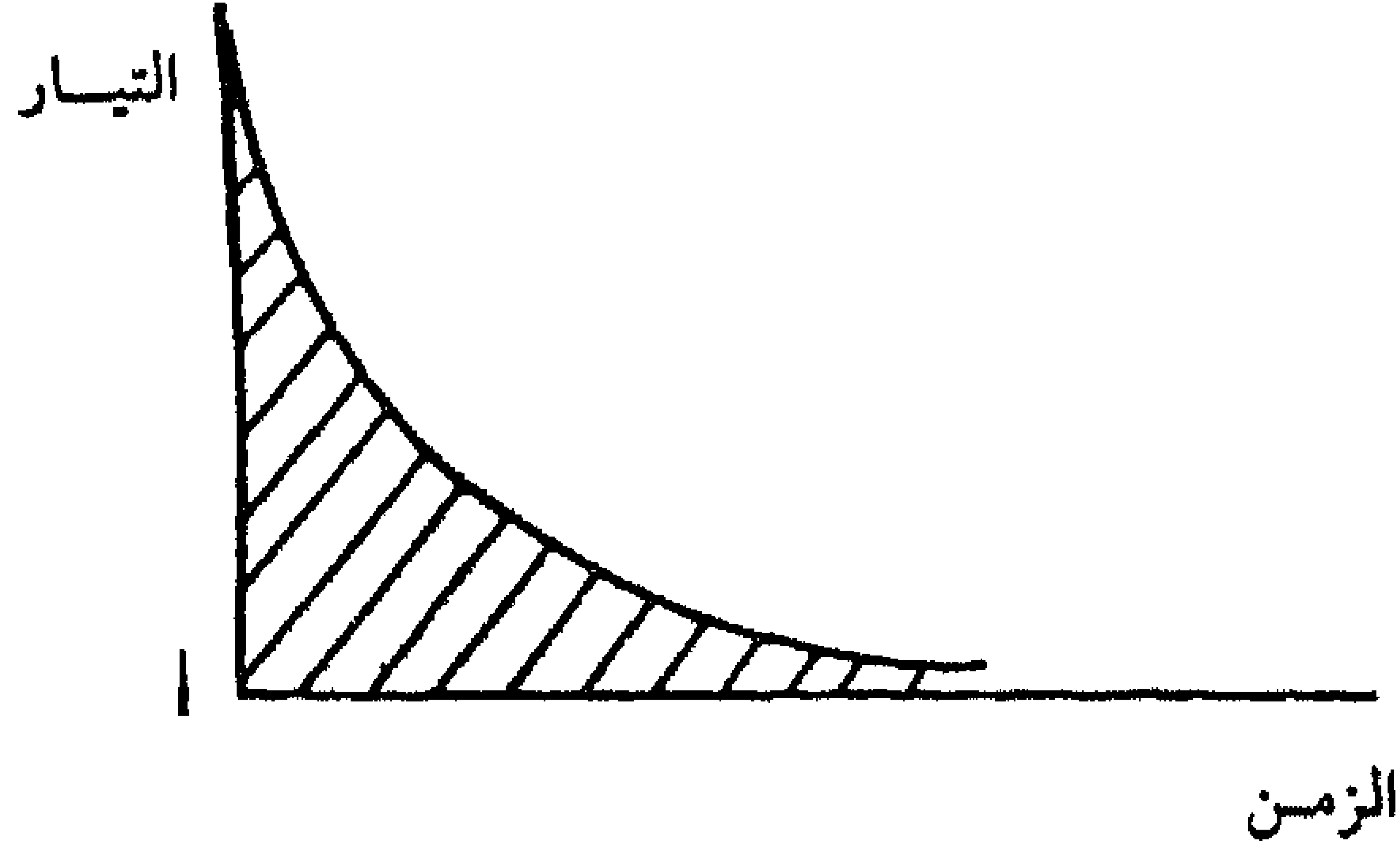
أنــواع الطــرق الكولومتريــة :

(1) الطرق المباشرة :

في هذه الطرق تؤكسد أو تختزل المادة المراد تقديرها مباشرة عند أحد الأقطاب وعلى سبيل المثال نذكر تقدير النحاس بالطريقة الكولومترية عند جهد ثابت والتفاعلات التي تحدث عند القطبين هي نفسها التي سبق ذكرها في طرق الترسيب الكهربائي ويلاحظ أثناء الترسيب نقص التيار الكهربائي تدريجيًا باستمرار ترسب النحاس وتقل درجة تركيز أيونات النحاس في المحلول .

وتعتمد سرعة التفاعل عند المهبط على عوامل مختلفة منها سرعة ورود أيونات النحاس إلى المهبط تختزل على سطحه وتعتمد هذه السرعة على درجة تركيز أيونات النحاس في المحلول وتقل سرعة التفاعل كلما قلت درجة تركيز أيونات النحاس وعلى ذلك فتقل شدة التيار بمرور الزمن ويتم ترسيب النحاس عندما تصل شدة التيار إلى كمية ضئيلة جدًا

ويمكن حساب كمية الكهرباء المستخدمة في الترسيب من المساحة تحت المنحني الـذي يبـين تغير شدة التيار مع الزمن كما موضح فيما يلي :



هذا وقد لوحظ أن الطرق الكولومترية عند جهد ثابت تتطلب وقتًا طويلاً ولـذلك نستخدم طرق كولومترية عند تيار ثابت وتتميز بالدقة والسهولة. فيمرر تيار ثابت وتستخدم ساعة إيقاف لقياس الزمن عند انتهاء التفاعل ويعرف ذلك بإحدى الطرق المستخدمة لدورتين نقطة التكافؤ ومن ذلك يمكن حساب عدد الكولومات المستخدمة لتفاعل ما وبالتالي مقدار المادة التي تفاعلت .

فيمكن مثلاً تقدير كمية مادة معينة على شكل رقائق رفيعة أو مرسبة على قطب ما بإذابتها الكتروليتيًا (عكس الترسيب الكهربائي) ويمكن معرفة نقطة التكافؤ في التفاعل من نقطة انعكاس في منحني الجهد – الزمن .

ولا تستخدم الطرق الكولومترية المباشرة إلا في بعض الحالات ذلك لأن بعض التفاعلات الجانبية قد تحدث قبل إتمام التفاعل المطلوب وعلى ذلك تقل كفاءة التيار عن **100%** .

ولنأخذ مثلاً تقدير أيون الحديد الثنائي بطريقة التأكسد الكولومتري المباشر فكلما قلت درجة تركيز الحديد الثنائي في المحلول تقل أيضًا شدة التيار فإذا ثبتنا شدة التيار لابد أن يزيد الجهد إلى حد يسمح لحدوث تفاعل جانبي آخر (وهو أكسدة الماء إلى الأوكسجين) قبل أن تتأكسد كل أيونات الحديد الثنائي .

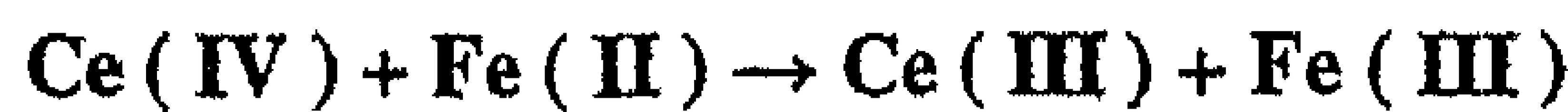
(2) الطرق غير المباشرة :

تشكل هذه الطرق أكبر عدد من التطبيقات التحليلية للطرق الكولومترية وفي هذه الطرق تنتج كمية صغيرة من المادة المعاير (Titrant) بالتحليل الكهربائي وبسرعة منتظمة من الصورة المختزلة أو المؤكسدة لهذه المادة والموجودة بتركيز عالي نسبيًا وكلما تولدت المادة المسححة تفاعلت مع المادة المراد تقديرها وتعرف نهاية التفاعل باستخدام إحدى الطرق المستخدمة لمعرفة نقطة التكافؤ .

ومن مزايا هذه الطريقة غير المباشرة أنه يمكن التغلب على الصعوبة التي تصادفنا في الطرق المباشرة ذلك أنه يمكن أن يظل الجهد ثابتًا أثناء التفاعل برغم نقص درجة تركيز المادة التي تتولد منها المادة المسححة .

والسبب في ذلك أننا نستخدم تركيزًا عاليًا منها ولا يستهلك منه إلا قدر ضئيل يكفي الكميات الضئيلة من المادة المراد تقديرها وبذلك يظل الجهد ثابتًا تقريبًا وتمنع التفاعلات الجانبية وتظل كفاءة التيار قريبة من 100% . ويسمى القطب الذي يحدث عنده التفاعل بالقطب العامل أو القطب المولد وقد يكون هذا القطب مهبطًا أو مصعدًا حسب ظروف التجربة .

وسنأخذ على سبيل المثال تقدير أيون الحديدوز بأيون السيريوم الرباعي عند تيار ثابت. يضاف أولاً قدر زائد من السيريوم الثلاثي للمحلول الحامضي لأيونات الحديدوز ويؤكسد السيريوم الثلاثي إلا السيريوم الرباعي عند القطب المولد وسرعان ما يؤكسد أيونات الحديد الثنائي .



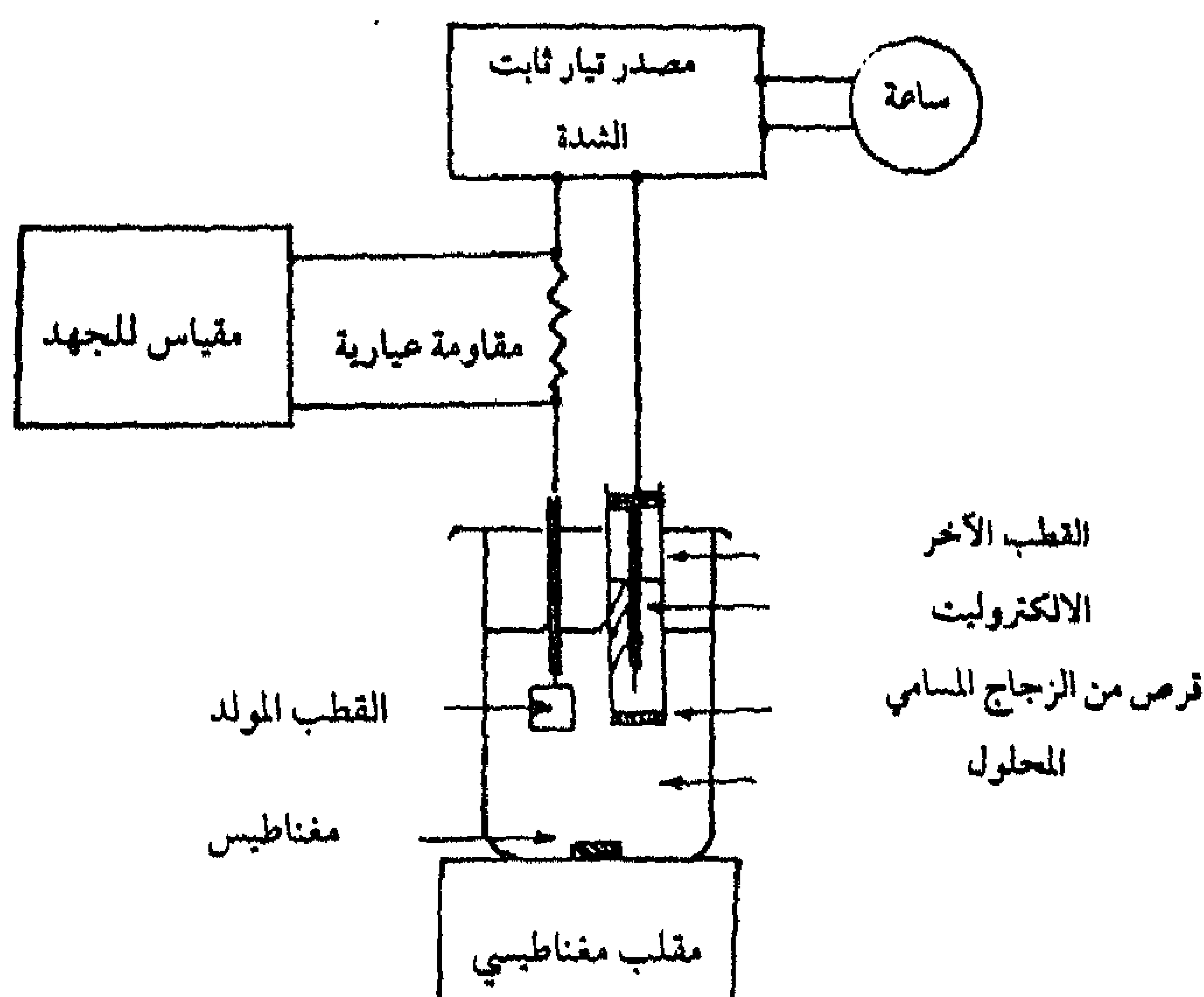
$$Ce(IV) + Fe(II) \rightarrow Ce(III) + Fe(III)$$

وحيث أنه يوجد قدر زائد من أيونات السيريوم الثلاثي لتتأكسد عند المصعد فإن الجهد يبقى ثابتًا تقريبًا ولا يرتفع إلى الحد الذي يؤكسد فيه أيون السيريوم الرباعي الماء إلى الأوكسجين (بالرغم من أن هذا التفاعل الجانبي يكون بطيئًا للغاية حتى يمكن إهماله عند التراكيز العالية إلا أنه قد يؤدي إلا خطأ ملحوظ عند التركيزات المنخفضة في الطرق الكولومترية). هذا ويمكن التعرف على نقطة التكافؤ باستخدام إحدى الدلائل التي تغير لونها أو بالطرق الجهدية .

هذا وقد تتأكسد بعض أيونات الحديدوز مباشرة عند المصعد في المراحل الأولى من التحليل الكهربائي وقبل أن يسود تفاعل تأكسد السيريوم الثلاثي إلى السيريوم الرباعي إلا أن هذا لا يسبب أي خطأ وذلك لأن القياس الكولومتري يعطي تمامًا عدد مكافئات الحديد الثنائي بصرف النظر عن طبيعة التفاعل .

وكثيرًا ما تسمى الطرق الكولومترية غير المباشرة بالمعايرات الكولومترية فيمكن أن تنظر إلى الطريقة التي وصفت على أنها معايرة محلول يحتوي على أيونات الحديد الثنائي بأيونات السيريوم الرباعي والفرق بين هذه المعايرة والمعايرة التقليدية أننا لا نحتاج إلا سحاحة أو إلى محلول قياسي من السيريوم في الطرق الكولومترية وما يقاس هنا هو عدد الكولومات التي يتطلبها إتمام التفاعل وهو القيمة المقاسة وذلك بدلاً من حجم المحلول القياسي المستخدم في الطرق التقليدية وتتشابه الطريقتان في التعرف على نقطة التكافؤ فقد تكون طرق لونية أو طرق كهربائية سيأتي ذكرها فيما بعد .

ويبين الشكل الآتي مخططًا بسيطًا لجهاز كولوميتري يعمل بتيار ثابت الشدة ويمكن أن تستخدم بطارية (45 فولت) متصلة بتيار مستمر يؤخذ من مصدر التيار المتغير عن طريق محول ثابت الجهد .



ويمكن قياس شدة التيار المار في الخلية بواسطة ميللي أميتر إلا أنه لا يعين شدة التيار بالدقة ولذلك تقاس شدة التيار بدقة عالية بقياس الجهد على طرفي مقاومة عيارية (100 أوم) بواسطة مقياس جهد خاص. فإذا كان فرق الجهد هو E والمقاومة R فإن شدة التيار i تحسب من قانون أوم .

$$i = E / R$$

ويقاس الزمن بواسطة ساعة إيقاف كهربائية دقيقة ولابد من تشغيل الساعة وبدء التحليل الكهربائي في وقت واحد .

ويتكون القطب المولد من صفيحة بلاتينية لامعة، أما القطب الآخر فقد يتخذ صورًا مختلفة وقد يكون سلك بلاتين ملتحم بساق زجاجية توجد داخل إناء زجاجي آخر قاعدته قرص من الزجاج المسامي وبداخله محلول الكتروليتي مناسب. ويقلب المحلول في الخلية وبواسطة مقلب مغناطيسي .

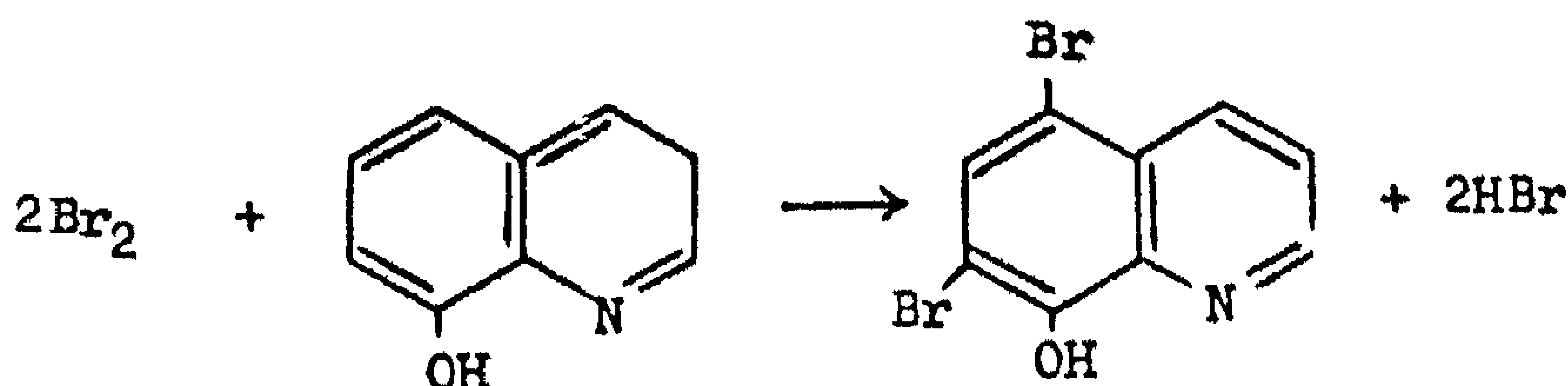
تطبيقات ومزايا الطرق الكولومترية :

ذكرنا من قبل طريقة معايرة الحديد الثنائي بالسيريوم الرباعي المولد كهربائيًا ويمكن تقدير عوامل اختزال أخرى أي خلات الحديد الثنائي بطرق مشابهة. ويمكن استخدام البروم الناتج من أكسدة أيون البروميد عند قطب بلاتين في المعايرات الكولومترية للعديد من المواد .



$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$$

ويعتمد تقدير الزرنيخ الثلاثي والأنتيمون الثلاثي واليورانيوم الرباعي والهيدرازين وغيرها على الأكسدة بواسطة البروم أكسدة تامة. وفي بعض الأحيان يتفاعل البروم مع بعض المواد العضوية كالفينولات تفاعلا استبداليًا حيث تستبدل ذرات الهيدروجين بذرات البروم ويمكن التمثيل لذلك بمعايرة الأوكسين (8- هيدروكسي كوينولين) كما يلي :



هذا وقد أمكن أيضًا توليد الكلور واليود بطرق كهربائية واستخدما في تقدير العديد من المواد. وحيث أن الأيون المتولد والذي يستخدم لمعايرة المادة تحت الاختبار يستهلك بمجرد تولده فيمكن أن تجري المعايرات الكولومترية مع مواد على درجة ملحوظة من عدم الاستقرار بحيث لا يمكن استخدامها في المعايرات التقليدية .

فمثلاً أمكن استخدام أيون الفضة الثنائي المحضر بأكسدة الأيون الأحادي في المعايرة الكولومترية لأيون السيريوم الثلاثي والفناديوم الرباعي وفلزات أخرى، كما أمكن معايرة عوامل مؤكسدة بأيون النحاس الأحادي أي المتراكب المعقد الكلوريدي للنحاس الأولى، $CuCl_4^{3-}$ وكذلك بأيون التيتانيوم الثلاثي وكلاهما من الأيونات غير المستقرة تحت الظروف العادية .

ويمكن تقدير الكثير من أيونات الفلزات بالمعايرة الكولومترية وذلك بالاختزال المهبطي لمتراكب الزئبق الثنائي مع **EDTA** أي: **Hg (II) EDTA** .



$$Hg\text{-}EDTA + 2e^- \rightarrow Hg^0 + EDTA$$

ويستخدم **EDTA** المتحرر في معايرة أيون الفلز الموجود في العينة المراد تحليلها . ويمكن كذلك إجراء معايرات كولومترية في تقدير الأحماض والقلويات ومن الأمثلة الهامة معايرة كميات صغيرة من حامض ما بأيون الهيدروكسيل المولد كهربائيًا ومن مزايا هذه الطريقة أن كمية صغيرة من القلوي تحضر وتقاس بدقة كما إنها تكون خالية من الكاربونات وهو أيون كثيرًا ما يلوث المحاليل القلوية المستخدمة في المعايرات العادية .

وفي هذه الطرق يضاف مزيد من بروميد الصوديوم أو البوتاسيوم إلى محلول العينة. ويتضمن التفاعل عند المهبط اختزال الماء إلى أيون الهيدروكسيل :



$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

بينما يتأكسد أيون البروميد إلى البروم عند المصعد . $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$

هذا وقد أمكن أيضًا معايرة كميات صغيرة من الحامض (1-10 ميليجرام) معايرة كولومترية في محاليل غير مائية بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم رباعي البيوتيل المتولد كهربائيًا .

مزايا الطرق الكولومترية :

ويمكن تلخيص مزايا الطرق الكولومترية في الآتي :

1- يمكن أن تستخدم لتقدير كميات ضئيلة للمواد وذلك لإمكانية قياس كل من شدة التيار والزمن بدقة متناهية .

2- لا تستدعي استخدام محاليل قياسية إذا علمت درجة كفاءة التيار ويصبح الكولومب هو المعيار الأولي وعندما تكون شدة التيار ثابتة فإن قياس الزمن يساعد في حساب عدد الكولومات بسهولة .

3- يمكن استخدام مواد كواشف غير مستقرة كأيون Ti^{3+} أو Ag^{2+} إذ إنها تستهلك في التفاعل بمجرد تولدها .

4- يمكن أن تطبق الطرق الأوتوماتيكي على التسحيح الكولومتري ويستفاد من ذلك في تسحيح المواد المشعة .

الطرق البولاروجرافية :

البولاروجرافيا هي أحدى الطرق التحليلية وفيها تختزل وفي أحوال قليلة تؤكسد كميات ضئيلة من المادة كهربائيًا عند قطب الزئبق المتقطر أي النازل بشكل قطرات والذي سيوصف فيما بعد ، وفي هذه الطريقة يقاس تغير التيار المار بالخلية أثناء التحليل الكهربائي بتغير الجهد المفروض عليها .

ويرسم منحني العلاقة بين الجهد والتيار أو تسجل هذه العلاقة بيانيًا بطريقة أوتوماتيكية ، ويتضمن هذا المنحني جزء متبسط مواز تقريبًا للمحور الأفقي وفي هذه المنطقة تتناسب شدة التيار مع درجة تركيز المادة المختزلة أو المؤكسدة التي توجد في المحلول. ويمكن معرفة درجة تركيز المادة من منحني تقنين مناسب بين العلاقة بين شدة التيار عن المنطقة المنبسطة من المنحني ودرجات تركيز معلومة للمادة المراد تحليلها .

وبالرغم من أن الطريقة البولاروجرافية قد تتعرض لخطأ نسبي كبير نوعًا (+1% أو أكثر) إلا أنها طريقة مفيدة لتحليل تركيزات ضئيلة من المواد تتراوح بين 10^{-5} و 10^{-2} جزيئي، ويمكن أن تستخدم الطريقة لتقدير أيونات غير عضوية قد تختزل إلى الفلز أو قد تختزل إلى أيون آخر ذو تكافؤ أقل كما يمكن أن تستخدم لتقدير العديد من المركبات العضوية. وحيث أن لكل مادة جهد معين تختزل عنده ويختلف عن جهد مادة أخرى فإنه يمكن أن تستخدم الطريقة لتقدير مادة معينة في وجود مواد أخرى .

مقارنة بين الترسيب الكهربائي والبولاروجرافيا :

تهدف طرق التحليل الكهروززنية إلى ترسيب كمية كبيرة نسبيًا من الفلز على القطب بحيث يمكن تعين الزيادة في وزن هذا القطب وفي هذه الطرق تستخدم أقطاب كبيرة وتيار كهربائي في حدود بضعة ميللي أمبيرات. وقد سبق أن أوضحنا العلاقة الآتية للخلية الالكتروليتية :

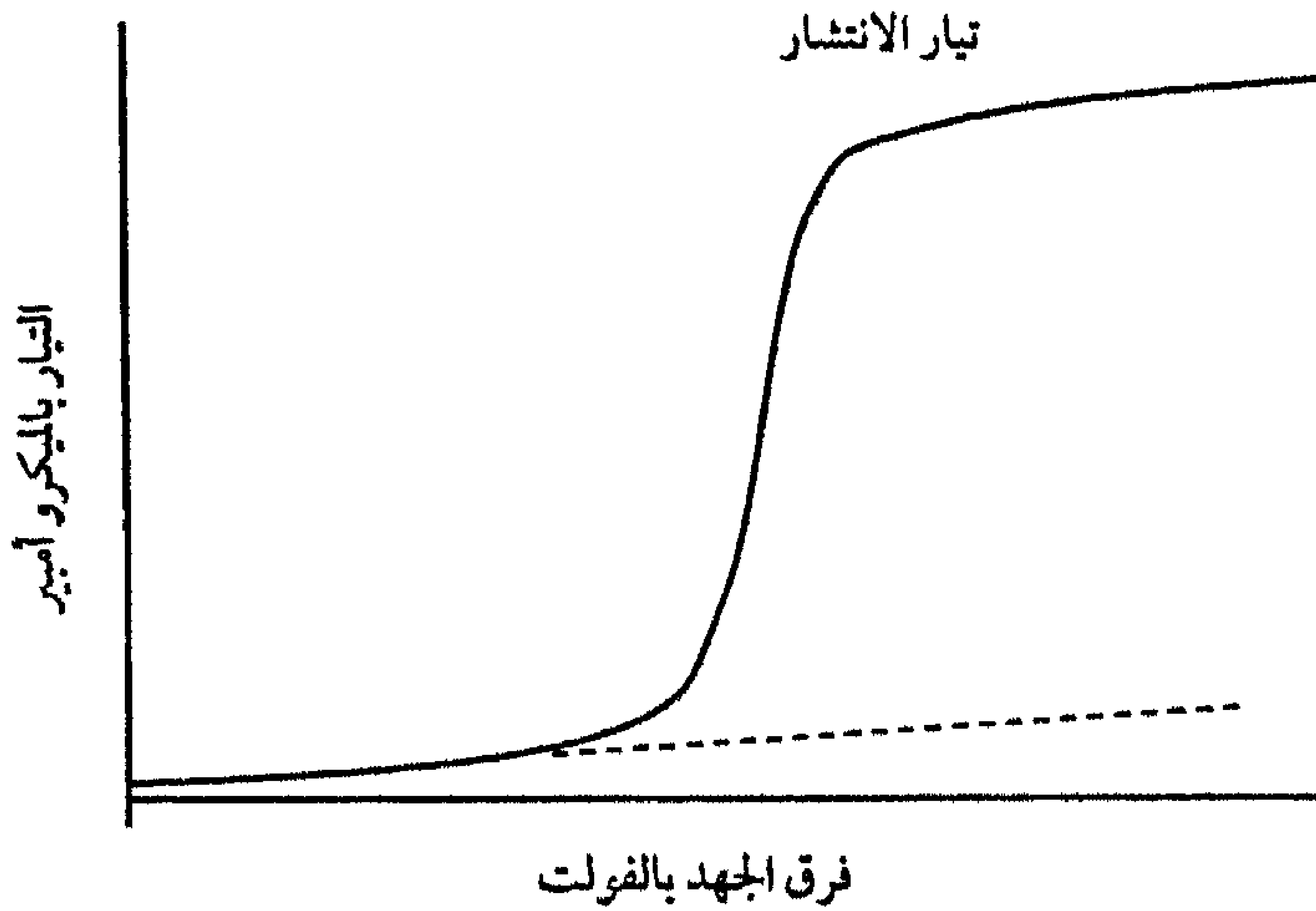
$$E_{app} = E_{back} + iR$$

أي أن الجهد المستخدم في هذه الخلية هو الجهد الرجعي ويساوي الفرق بين جهدي القطبين المستخدمين مضافًا إليه فرق الجهد وكذلك الجهد اللازم ضد مقاومة المحلول (iR) .

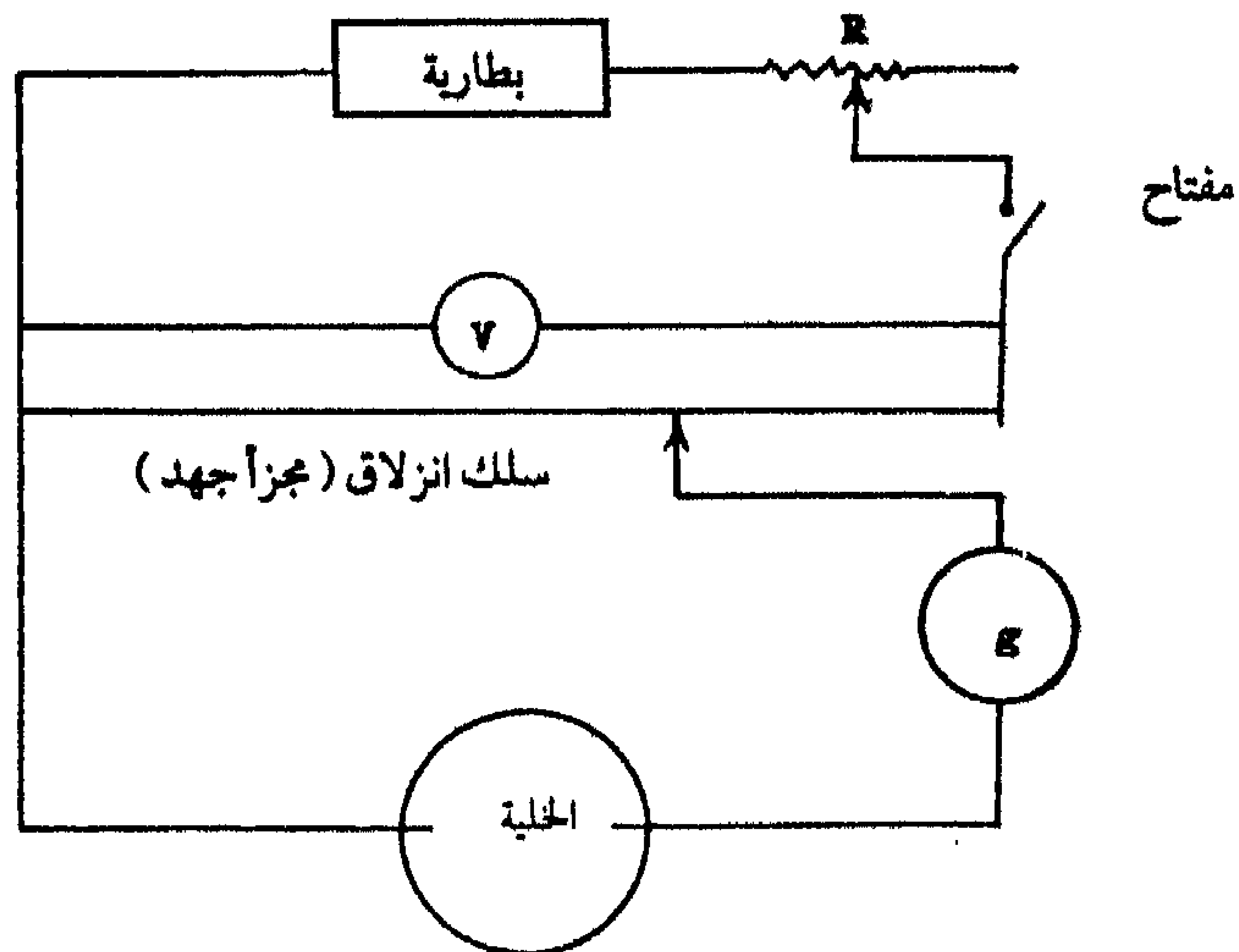
ويحسب جهد القطب من معادلة نرنست إذا كان قطبًا انعكاسيًا ويعرف الجهد اللازم لبدء التحليل الكهربائي بجهد التحلل وكلما زاد الجهد عن جهد التحلل زادت شدة التيار المار بالخلية حسب قانون أوم (E = iR) كما هو مبين بالشكل التالي :



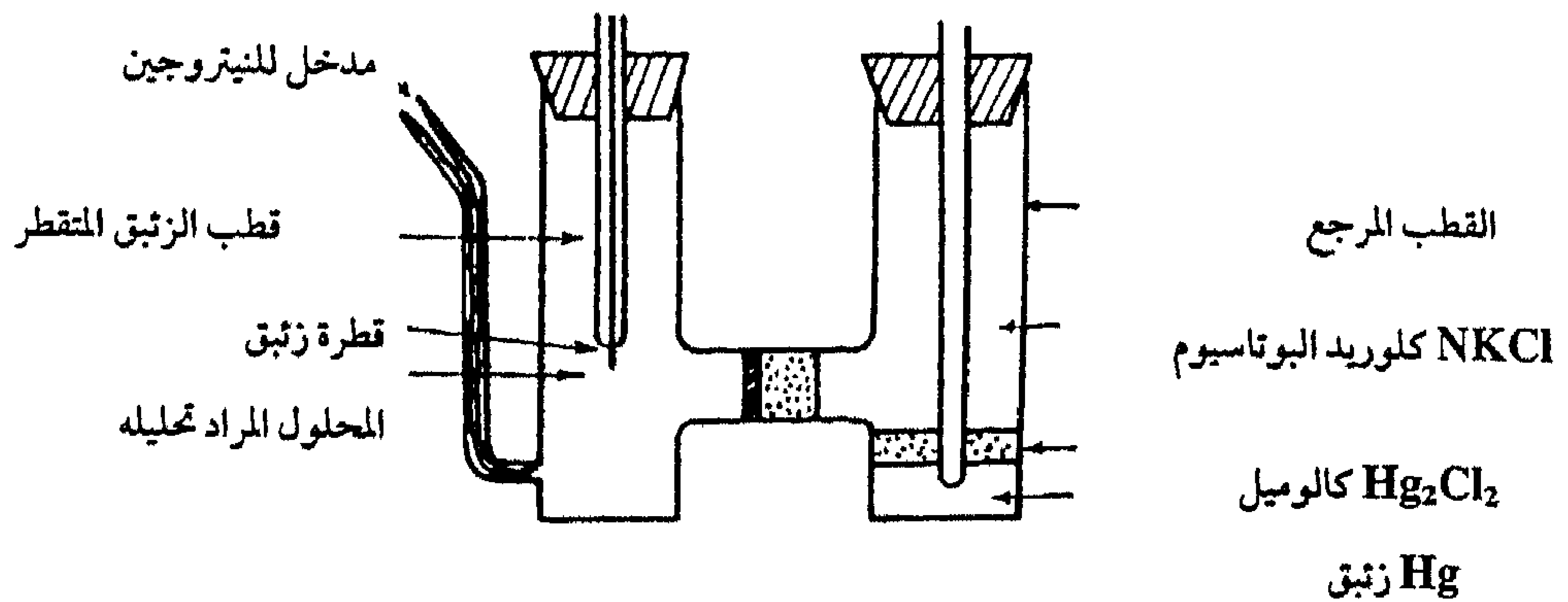
أما في البولاجرافيا فإن التيار المار في الخلية أقل بكثير من التيار المستخدم في عمليات الترسيب الكهربائي ويبلغ بضعة ميكروامبيرات (أمبير = 10^6 ميكرو أمبير) كما أنه لا يتختزل من المادة إلا جزء ضئيل من المادة الأصلية التي تختزل عند القطب وإذا رسمت العلاقة بين الجهد وشدة التيار فإننا نحصل على منحني كالمبين بالشكل التالي (ويعرف أحيانًا بالبولارجرام) .



ويبين الشكل الآتي الدائرة الكهربائية المستخدمة ويمكن تغير الجهد المفروض على الخلية البولارجرافية بتغير المقاومة (R) وتحريك الزالق على سلك الانزلاق الذي يعمل كمجزء للجهد. أما التيار المار في الخلية فيقاس بالميكروامبير باستخدام الجلفانومتر (G) .



كما ويبين الشكل التالي خلية بولاروجرافية نموذجية



ويحتوي القطب المرجع وهو غالبًا قطب الكالوميل ، على كمية كبيرة من الصورة المؤكسدة والصورة المختزلة حتى لا يتغير جهده أثناء التحلل الكهربائي ويمكن أن يقال جهد هذا القطب يقاوم أية تغيرات كما يقاوم المحلول المنظم التغيرات في الأس الهيدروجيني .

أما القطب الآخر وهو القطب التحليلي فهو غالبًا قطب الزئبق المتقطر ويتكون من أنبوبة شعرية دقيقة مملوءة بفلز الزئبق، والأنبوبة مفتوحة من أسفلها بحيث ينساب منها الزئبق على هيئة قطرات رقيقة ويمكن التحكم في سرعة انسياب الزئبق بضبط سطح الزئبق في المستودع الذي يغير الضغط على الأنبوبة الشعرية .

هذا ويمكن أيضًا استخدام قطب من البلاتين أو فلز آخر إلا أن فرق جهد الهيدروجين على الزئبق يسمح باستخدام جهود أكثر سالبيه من التي تستخدم مع فلز آخر. ومن مزايا قطب الزئبق المتقطر إنه يعرض سطحًا متجددًا باستمرار .

ولابد أن يكون القطب التحليلي صغيرًا جدًا حتى لا يستمر التحلل الكهربائي إلا بقدر ضئيل بحيث تظل درجة تركيز المحلول المراد تحليله ثابتة تقريبًا أثناء إجراء التحليل وهناك سبب آخر لصغر القطب التحليلي وهو إنه سهل الاستقطاب بحيث يمكن أن يتخذ أي جهد مطلوب في حدود فولتين .

تفسير الموجة البولاروجرافية :

عند عمل البولاروجرام يزاد الجهد المفروض تدريجيًا بحيث يصبح جهد القطب التحليلي أكثر سالبيه ففي أول الأمر عندما يكون جهد القطب التحليلي موجبًا بدرجة لا تسمح بحدوث التحليل الكهربائي لا يمر تيار كهربائي محسوس في الخلية إلا أنه في الواقع يمر تيار ضئيل يعرف بالتيار المتبقي وعندما يصل جهد القطب التحليلي إلى الحد الذي يسمح بحدوث التحليل الكهربائي وحدوث تفاعل عند هذا القطب غالبًا اختزال ، يبدأ التيار الكهربائي في المرور خلال الخلية .

وحيث أن مساحة القطب التحليلي ضئيلة جدًا فإن حدوث التفاعل الكهروكيميائي يؤدي إلى سرعة تناقص الأيونات الواردة إلى هذا القطب تناقصًا سريعًا بعكس ما يحدث إذا كان القطب التحليلي كبيرًا حيث يتواجد عدد أكبر من الأيونات قرب سطحه فلا تتناقص بالسرعة الكافية ولكي يستمر التفاعل الكهروكيميائي لابد أن ترد الأيونات التي ستختزل من وسط المحلول إلى سطح القطب .

ولنفرض أن السرعة التي تتفاعل بها الأيونات عند سطح القطب هي V_1 وإن السرعة التي ترد بها هذه الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب هي V_2 فإذا كانت $V_1 < V_2$ فإن درجة تركيز الأيونات عند سطح القطب تظل ثابتة ولا يتغير جهد هذا القطب .

أما إذا كانت $V_2 < V_1$ فإن درجة تركيز الأيونات المتفاعلة بالقرب من سطح القطب تصبح أقل من درجة تركيزها في وسط محلول مما يؤدي إلى الاستقطاب التركيزي ويصبح جهد القطب أكثر سالبيه .

وتوجد ثلاث طرق تصل بواسطتها الأيونات من وسط المحلول إلى قرب سطح القطب وهي (أ) تيارات الحمل الحرارية أو تحريك المحلول (ب) تيار الانتشار (ج) الهجرة الكهروكيميائية للأيونات (وهي التي تحمل التيار الكهربائي) وتصمم الخلية البولاروجرافية بحيث تنتقل الأيونات بطريقة الانتشار وللتغلب على تيارات الحمل التي قد تسبب نقل الأيونات توضع الخلية في حمام مائي ذو درجة حرارة ثابتة .

ويمنع استخدام أي محرك لتحريك المحلول وللتغلب على هجرة الأيونـات يـضاف إلى المحلول الكتروليت مساعد بحيث لا تختزل أيوناتـه عنـد القطـب التحليلي وتكـون درجـة تركيزه مائه مرة تقريبًا مثل درجة تركيز المحلول الأصلي وبذلك يحمل التيار أساسًا بأيونـات هذا الالكتروليت ولا يحمل منه إلا كسر ضئيل بواسطة الأيونات التي تختزل عند القطب أي الأيونات المراد تحليلها وبذلك لا ينتقل التيار إلا عن طريق انتشار الأيونات ولذا يعرف هـذا التيار بتيار الانتشار .

وتتناسب سرعة انتشار مادة ما مع مدرج التركيز الـذي يـتم الانتـشار خلالـه (يقـصد بمدرج التركيز الوسط ذو درجات التركيز المتدرجة) ويمكـن التعبـير عـن ذلـك كـالآتي :
تركيز الانتشار α ([A]) – ([$A^{\backslash}$])

حيث نرمز [A] إلى درجة تركيز الأيونـات في وسـط المحلـول و [$A^{\backslash}$] درجـة تركيـز الأيونات بالقرب من القطب وحيث أن سرعـة التفاعـل عنـد القطـب تعتمـد عـلى سرعـة الانتشار وأن شدة التيار المار في الخلية يتناسب مع سرعة التفاعل فإن :

شدة التيار = K ([A] – [$A^{\backslash}$])   حيث K مقدار ثابت .

وكلما زاد الجهد المفروض على الخلية عن القوة الدافعة الكهربائية العكـسية كلـما زادت شدة التيار وكلما تزايد مدرج التركيـز في المحلـول، وبزيـادة الجهـد المفـروض إلى قـيم أكـبر (بحيث يصبح جهد القطب التحليلي أكثر سالبيه) فإن درجة تركيز الأيونـات بـالقرب مـن سـطح القطـب [$A^{\backslash}$] تقـرب مـن الـصفر ويتوطـد مـدرج تركيـزي ثابـت، وعـلى ذلـك يمكن تبسيط المعادلة السابقة كالآتي : تيار الانتشار (i_d) = مقدار ثابت [A]

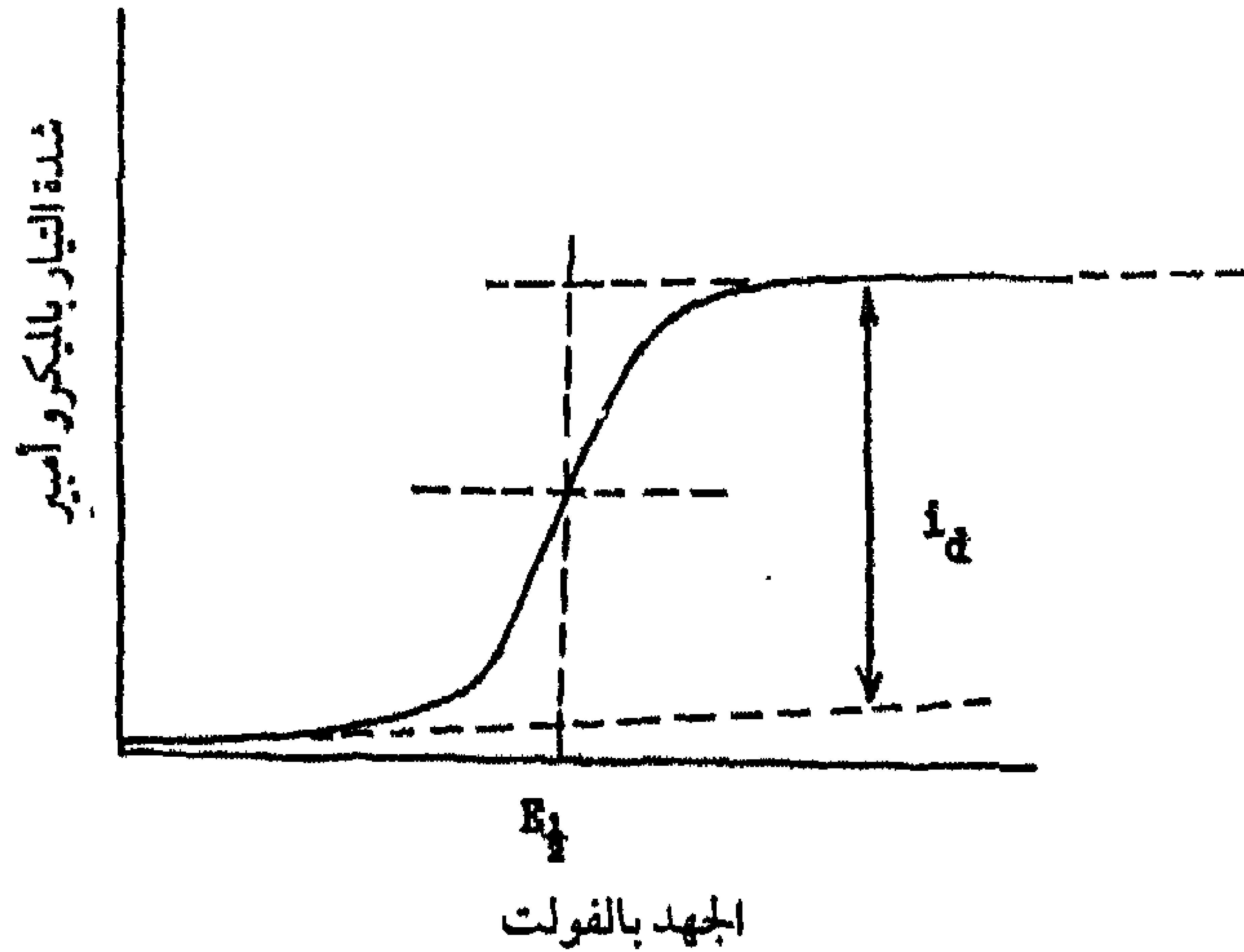
وعلى ذلك يصبح التيار المار هو تيار النهاية وتعتمد قيمتـه عـلى الخـصائص الانتـشارية للأيونات وعلى درجة تركيز هذه الأيونات في وسط المحلول. ويعين تيار النهاية هذا المسطح الظاهر في المنحني السابق البولاروجرام **Polarogram** .

وفي التحليل الكمي بطريقة البولاروجراف ليس من الضروري دائمًا أن يرسم المخطـط من البداية إذ يمكن أن نختار قيمة للجهد تناظر الجزء المسطح مـن البـولاروجرام، ولإيجـاد

درجة تركيز محلول ما لابد من رسم منحني يبين العلاقة بين درجات تركيز معلومة وتيار الانتشار لكل منها .

جهد نصف الموجة :

في البولاروجرافيا تتميز كل مادة من المواد التي تتفاعل عند القطب التحليلي بما يعرف بجهد نصف الموجة ويعرف هذا الجهد بالجهد الذي يكون عنده التيار المار بالخلية نصف تيار الانتشار (i_d). كما يتضح من الشكل الآتي حيث $E_{1/2}$ هي جهد نصف الموجة و i_d تيار الانتشار .



ويلاحظ من الشكل السابق أن التيار المتبقي يطرح بحيث لا يتضمن في قيمة تيار الانتشار .

وترتبط قيمة جهد نصف الموجة – في النظم الانعكاسية – بالجهد القياسي للملغم، E^o ويختلف جهد نصف الموجة، $E_{1/2}$ عن الجهد القياسي E^o ويعتمد ذلك على الاختلاف بين معاملي الانتشار للصنفين المؤكسد والمختزل ويبين الجدول الآتي بعض جهود نصف الموجة .

التفاعـــل	جهد نصف الموجة E ½	الالكتروليت المساعد
$Cu^{2+} \rightarrow Cu$	0.04 +	كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزيئي .
$Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$	0.25 -	كلوريد الأمونيوم، 4 جزيئي + حامض الهيدروكلوريك جزيئي .
	0.52 -	محلول آخر .
$Pb^{2+} \rightarrow Pb$	0.4 -	كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزيئي .
$Pb^{2+} \rightarrow Pb$	0.5 -	طرطرات الصوديوم، 0.5 جزيئي .
$Cd^{2+} \rightarrow Cd$	0.6 -	كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزيئي .
$Pb^{2+} \rightarrow Pb$	0.76 -	هيدروكسيد الصوديوم، 1 جزيئي .
$Zn^{2+} \rightarrow Zn$	1.00 -	كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزيئي .
$Ni^{2+} \rightarrow Ni$	1.1 -	كلوريد البوتاسيوم، 0.01 جزيئي .
$Zn^{2+} \rightarrow Zn$	1.15 -	طرطرات الصوديوم، 0.5 جزيئي .
$Mn^{2+} \rightarrow Mn$	1.51 -	كلوريد البوتاسيوم، 1 جزيئي .
$Zn^{2+} \rightarrow Zn$	1.53 -	هيدروكسيد الصوديوم، 1 جزيئي .

معادلة الكوفيتشن : Ilkovic equation :

سبق أن بينا أن تيار الانتشار، i_d يتناسب مع درجة تركيز المـادة المتفاعلـة عنـد القطـب التحليلي وكذلك مع سرعة انتشار هذه المادة من وسط المحلول إلى سـطح القطـب المـذكور. ويتأثر كذلك تيار الانتشار بعدد الالكترونات المتضمنة في التفاعل الكهروكيميائي وعلى كتلة قطرة الزئبق والوقت الذي يمر بين قطرتين متتاليتين، وتعـبر معادلـة الكوفيتـشن عـن هـذه العلاقات بطريقة كمية هكذا : $i_d = 706n\ CD^{1/2}\ m^{2/3}\ t^{1/6}$

حيث :

i_d = أقصى قيمة لتيار الانتشار أثناء تواجد قطرة الزئبق .

706 = تمثل مجموعة ثوابت ، n = عدد الالكترونات المتضمنة في التفاعل

C = درجة تركيز المواد المتفاعلة مقدرة بالميللي مول / لتر .

D = معامل الانتشار بالسنتيمتر المربع / الثانية .

m = كتلة الزئبق بالميللي جرام / الثانية .

t = الزمن الذي يمر بين سقوط قطرة وأخرى من قطرات الزئبق مقدرًا بالثانية .

ويتضح من معادلة الكوفيتشن ضرورة التحكم في هذه المتغيرات من تجربة لأخرى من تجارب التحليل الكمي فإذا تغير قطر الأنبوبة الشعرية لقطب الزئبق فإن m قد تتغير كما أن ارتفاع عمود الزئبق في هذا القطب يؤدي إلى تغير قيمة t أضف أنه من الضروري أن تبقى درجة الحرارة ثابتة إذ أن D تعتمد على درجة الحرارة .

والمتبع في الطرق البولاروجرافية هو أن تبقى قيم كل من D و m و t ثابتة دون الحاجة إلى قياس كل منها، ويقاس تيار الانتشار بعناية وتعين درجة تركيز المادة المراد تحليلها بين رسم منحني معايرة باستخدام تراكيز معلومة وقياس i_d لكل منها كما سبق ذكره .

بعض التفاصيل العملية :

1. يجدر بنا الآن أن نتعرض لبعض التفاصيل العملية التي لم تناقش بعد قبل البدء في تقدير المادة البولاروجرافيا يجب إزالة الأوكسجين الذائب في المحلول وذلك بإمرار غاز النتروجين في المحلول لمدة خمس عشرة دقيقة قبل أخذ أية قياسات وإزالة الأوكسجين ضروري إذ إنه يسهل اختزاله وتنشأ موجة بولاروجرافية كثيرًا تكون متداخلة مع موجة المادة المراد تحليلها .

2. ولابد من إضافة الالكتروليت المساعد بتركيز يبلغ مائه مرة على الأقل مثل تركيز المادة المراد تحليلها والهدف من استخدام تركيز أعلى من الالكتروليت هو تقليل التيار الناشئ من هجرة الأيونات المتفاعلة عند القطب التحليلي إلى أقل قيمة ممكنة بحيث يمكن إهمالها وبذلك يكون التيار المقاس هو تيار الانتشار فقط .

3. ومن الضروري ألا يحتوي الالكتروليت المساعد على أية شوائب يمكن أن تختزل عند القطب التحليلي وكثيرًا ما يكون الالكتروليت المساعد منظمًا عند أس هيدروجيني معين وقد يحتوي أحيانًا على مواد تؤدي إلى تكوين متراكبات (معقدات) .

4. ومن الممكن جهود الموجة (فتتغير بالتالي الطريقة البولاروجرافية بحيث تصلح لتقدير مادة دون الأخرى) بالاختبار الصحيح للمادة التي تكون المتراكب وكذلك باختيار درجة الحموضة المناسبة في الالكتروليت المساعد.

5. وقد لوحظ أن التيار الخاص بالموجة البولاروجرافية كثيرًا ما يسلك سلوكًا غريبًا فيحتاج إلى نهاية عظمى غير عادية قبل أن يصل إلى الجزء المسطح من البولاروجرام ولتلافي هذا الشذوذ في البولاروجرام يضاف قليل من الجيلاتين أو أحد العوامل من ذوى السطح المنشط وتعرف هذه المواد بمقللات أو مانعات النهاية العظمى .

وتسجل نتائج القياسات أوتوماتيكيًا أحيانًا فيظهر البولاروجرام كمنحنى متعرج إذا استخدم قطب الزئبق المتقطر ذلك لأن شدة التيار تتزايد تدريجيًا كبر حجم قطرة الزئبق المتشابهة من طرف الأنبوبة الشعرية ثم تنخفض شدة التيار فجأة عندما تسقط القطرة من طرف الأنبوبة ثم تعود شدة التيار إلى الزيادة مرة أخرى عند خروج قطرة أخرى وهكذا .

مدى استخدام الطرق البولاروجرافيـــة :

يتحدد مدى فرق الجهد المستخدم في الطرق البولاروجرافية بالجهد الذي يبدأ عنده تأكسد الظئبق وتتراوح قيمته من الجهة السالبة بين 1.9-0.2 بالنسبة لقطب الكالوميل فولت تحسب طبيعة الالكتروليت المستخدم ويمكن استخدام جهود أكثر إيجابية إذا استبدل قطب الزئبق بقطب بلاتيني إلا أنه في هذه الحالة لا يمكن استخدام جهود سالبة بدرجة كافية تسمح بتصاعد الهيدروجين على قطب البلاتين .

يلاحظ أن جهد قطب الزئبق كثيرًا ما يعطي قيمته بالنسبة لجهد قطب الكالوميل القياسي ويمكن تحويله إلى جهد مقاسًا بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين القياسي بسهولة وذلك بإضافة جهد قطب الكالوميل فمثلاً إذا كان جهد قطب الزئبق – 0.500 فولت

بالنسبة لجهد قطب الكالوميل القياسي فإن جهده بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي هو - 0.500 + 0.246 = - 0.254 فولت (حيث 0.246 فولت هي جهد قطب الكالوميل القياسي) .

وبوجه عام يمكن تقدير مادة ما بولاروجرافيا إذا كان جهد نصف الموجة لها واقعًا في المدى المذكور من قبل، وبعض المواد تختزل على خطوات فتعطي أكثر من موجة بولاروجرافية. ويمكن التمييز بين مادتين أو أكثر من ارتفاع الموجات المتتالية في البولاروجرام بشرط ألا تكون الموجات قريبة جدًا من بعضها بحيث لا يقل الجهد بينها عن، 0.2 .

ومن الجدير بالذكر أن نكرر مرة أخرى أن الطرق البولاروجرافية لا تستخدم إلا لتقدير كميات صغيرة من المواد في المحلول وأن الخطأ النسبي المحتمل فيها تكون في حدود 1% أو أكثر، أما المعايرات الأمبيرومترية والتي ستذكر فيما بعد فإنها تسمح بتقدير كميات أكبر من المواد بدرجة من الدقة تقارن بالمعايرات العادية .

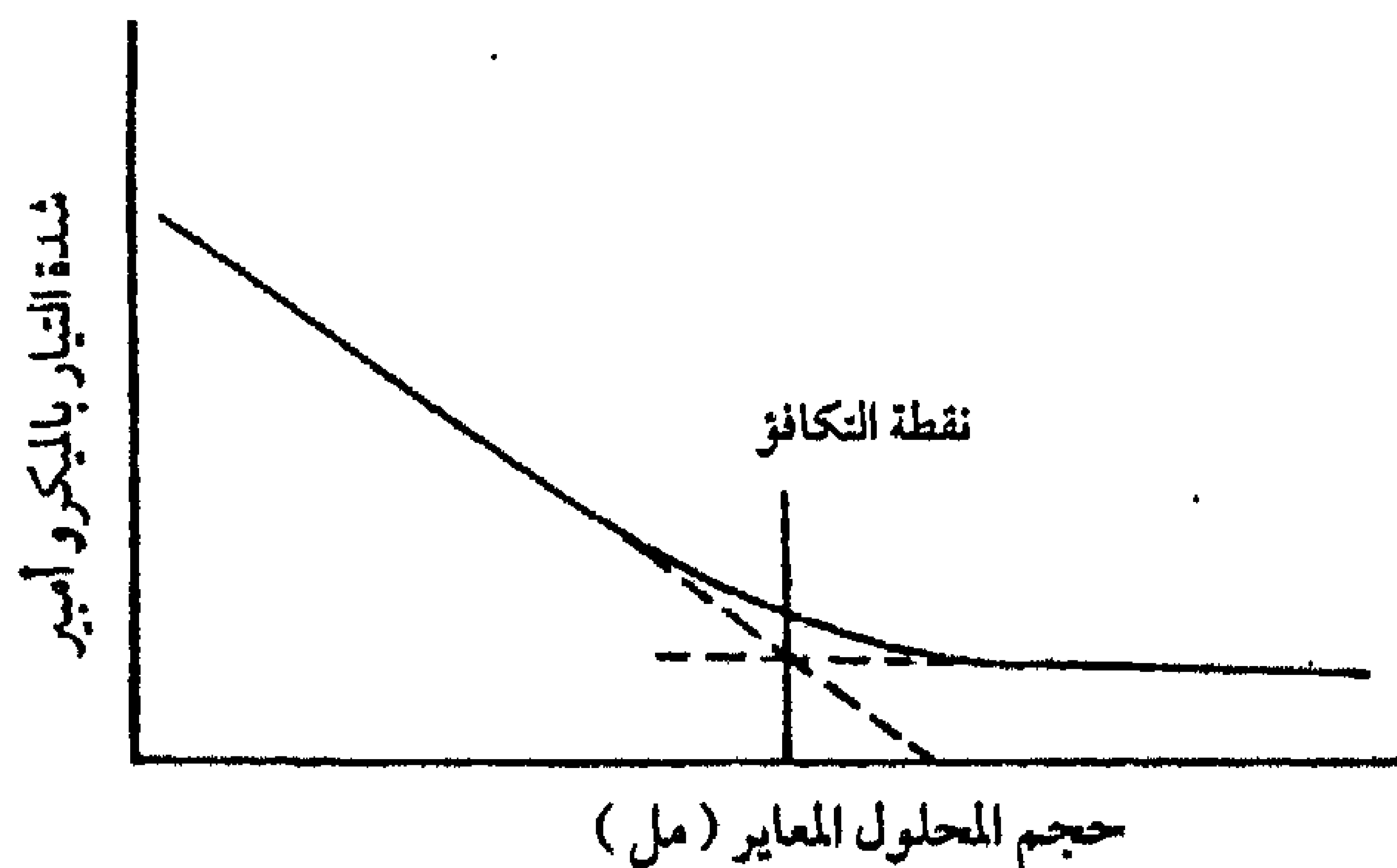
المعايرات الأمبيرومترية : Amperometric Titration :

يمكن أن تستخدم طريقة البولاروجراميا لتعيين نقطة التكافؤ في المعايرات التي تتضمن مادة قابلة لأن تختزل وفي هذه الطرق يفرض جهد على الخلية الالكتروليتية يكفي لاختزال المادة المراد تحليلها عند القطب التحليلي ويقاس التيار المار في الخلية عند كل إضافة من المحلول المستخدم للمعايرة وبرسم العلاقة بين شدة التيار وحجم المحلول المضاف يمكن تعين نقطة التكافؤ .

وتعتبر المعايرة الأمبيرومترية لأيون البزموث Bi^{3+} بمحلول الأثيلين ثنائي الأمين رابع خلات الصوديوم، EDTA من أحسن الأمثلة لهذا النوع من التحليل. يعاير البزموث عند رأس هيدروجين يتراوح بين 1 و 2 بمحلول EDTA القياسي .

ولابد أن يضبط جهد القطب التحليلي عند (0.20-0.16) فولت بالنسبة لجهد قطب الكالوميل حتى لا تختزل إلا أيونات البزموث Bi^{3+} دون المحلول المعاير، EDTA أو المتراكب Bi-EDTA ويلاحظ عند قياس التيار بعد كل إضافة من EDTA إنه يقل تدريجيًا كلما قلت أيونات البزموث بارتباطها مع EDTA حتى نقطة التكافؤ وعندئذ يتخذ التيار قيمة

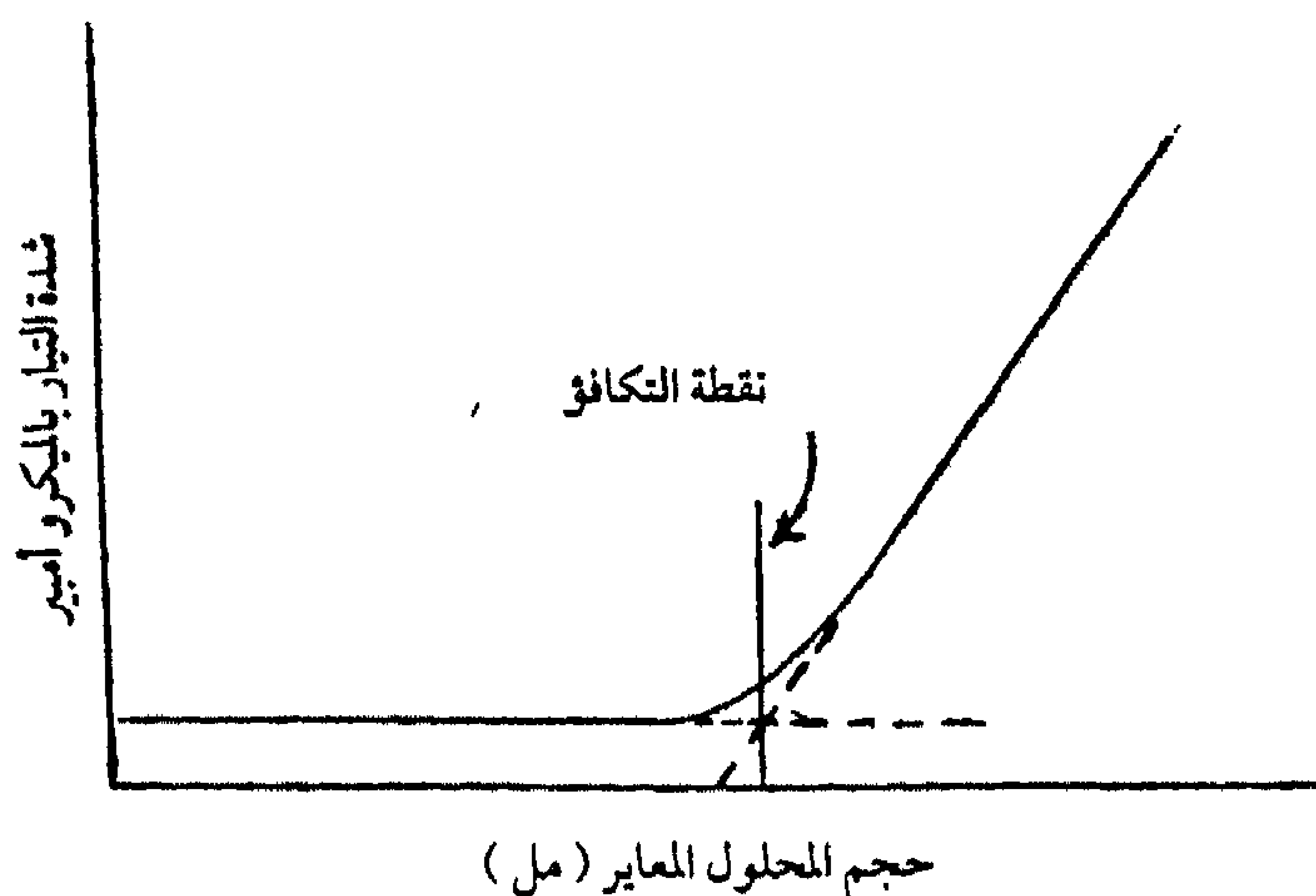
ثابتة ويبين الشكل الآتي المنحني الناتج :



معايرة محلول يحتوي علي البزموث Bi^{3+} بمحلول EDtA

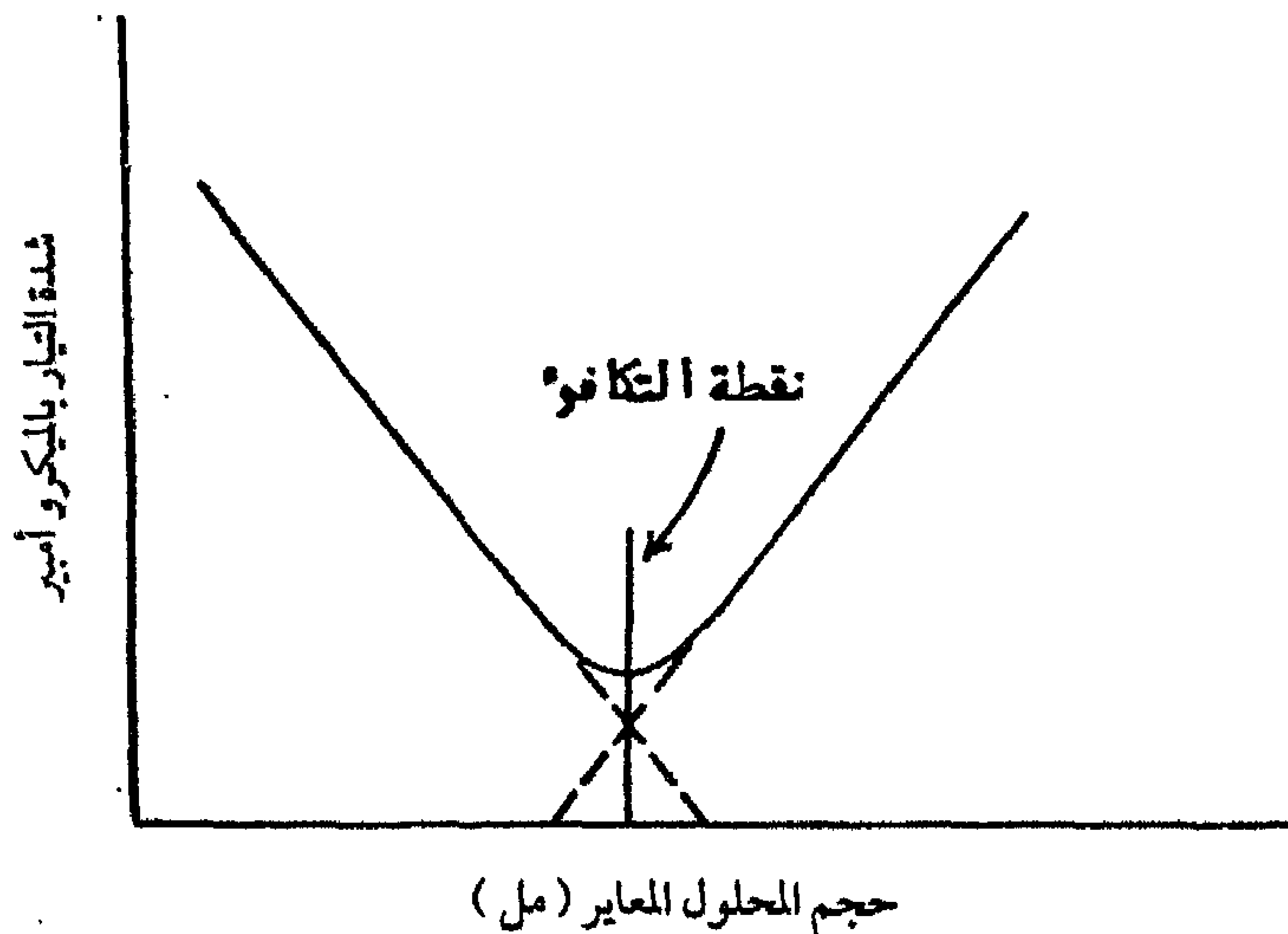
وهناك نوع ثاني من المنحنيات حيث يكون جهد القطب التحليلي مناسبًا لاختزال المحلول المعاير بدلاً من المحلول المجهول كما يوجد نوع ثالث حيث يكون جيد القطب التحليلي مناسبًا لاختزال كل من المحلول المعاير والمحلول المجهول .

ويمثل الشكل الآتي منحني معايرة المغنيسيوم بمحلول الأوكسين (oxine) عند جهد -1.6 فولت وهو الجهد اللازم لاختزال الأخير وعلى ذلك فإن شدة التيار تبقى ثابتة حتى نقطة التكافؤ وعندها يبدأ التيار في الزيادة بسبب اختزال الكمية الزائدة المضافة من المحلول المعاير وهو الأوكسجين .



معايرة محلول يحتوي علي المغنسيوم بمحلول الاوكسجين عند جهد – 1.6 فولت

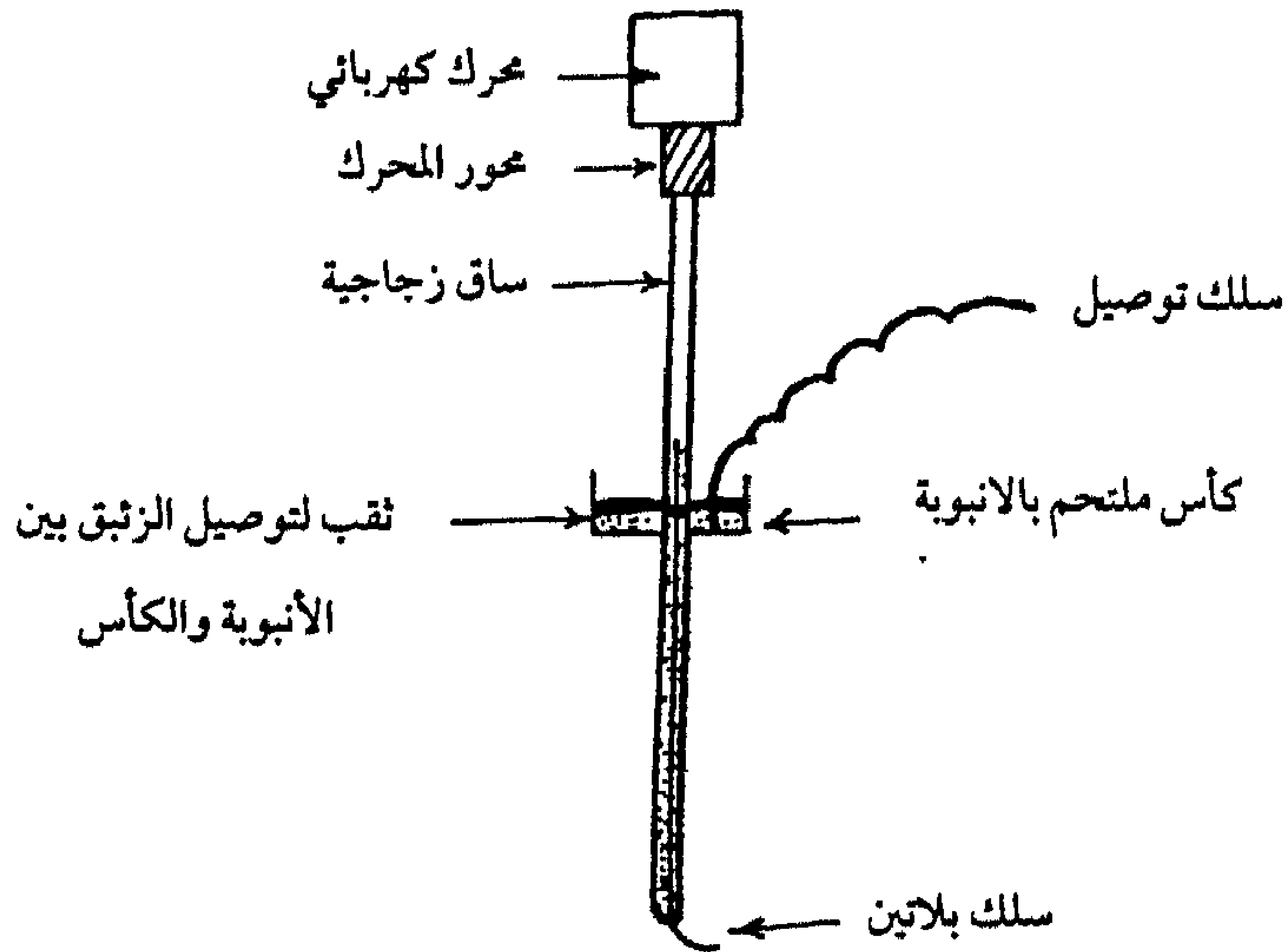
أما معايرة الرصاص بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم عند جهد -0.8 فولت فيصلح لاختزال كل من المحلول المعاير والمحلول المجهول (الرصاص) وهو ما يلاحظ في الشكل التالي إن شدة التيار تتناقص تدريجيًا لتناقص أيونات الرصاص حتى نقطة التكافؤ ثم في الازدياد تدريجيًا لتزايد كمية ثاني الكرومات في المحلول .



معايرة الرصاص بمحلول ثاني الكرومات عند جهد – 0.8 فولت

يلاحظ من الأشكال السابقة أن منحنيات المعايرة تنحني قليلاً بالقرب من نقطة التكافؤ ويمكن تعين الأخيرة بمد جزئي المنحني المستقيمين فتكون نقطة التكافؤ هي نقطة تقاطعهما وتعتبر هذه الطريقة من مزايا الطريقة الأمبيرومترية حيث أنها تعين بدقة نقطة التكافؤ تحت ظروف يتعذر معها تعيينها بدقة بالدلائل اللونية أو بالطرق الجهدية .

والجهاز المستخدم لمثل هذا النوع من المعايرات هو في الواقع خلية بولاروجرافية مع الكثير من التبسيط فالجهد المفروض على القطب بلا يتحتم ضبطه بدقة ويمكن أن يزيد أو يقل بمقدار 0.1 فولت كما أنه لا داعي لتثبيت درجة حرارة الحرارة تغيرًا يذكر هذا ولابد في هذه الطريقة أيضًا من إمرار غاز النيتروجين في الخلية للتخلص من الأوكسجين الذائب وذلك قبل المعايرة وبعد كل إضافة من المحلول المستخدم في المعايرة .



وفي المعايرات الأمبيرومترية يمكن أن يكون الجهد التحليلي هو قطب الزئبق المتقطر ويمكن أن يكون أيضًا قطب البلاتين الكيروئي الذي يدرو في المحلول بواسطة محرك كهربائي . واستخدام هذا القطب يسهل ويسرع عملية انتشار الأيونات فيكون تيار الانتشار الناتج أكبر من التيار الناتج بقطب الزئبق أي أن قطب البلاتين يزيد من حساسية الطريقة فيسمح بتقدير كميات ضئيلة جدًا من المادة المراد تحليها. ويبين الشكل الآتي قطب البلاتين الميكروئي .

الطرق التي تعتمد على قياس فرق الجهد :

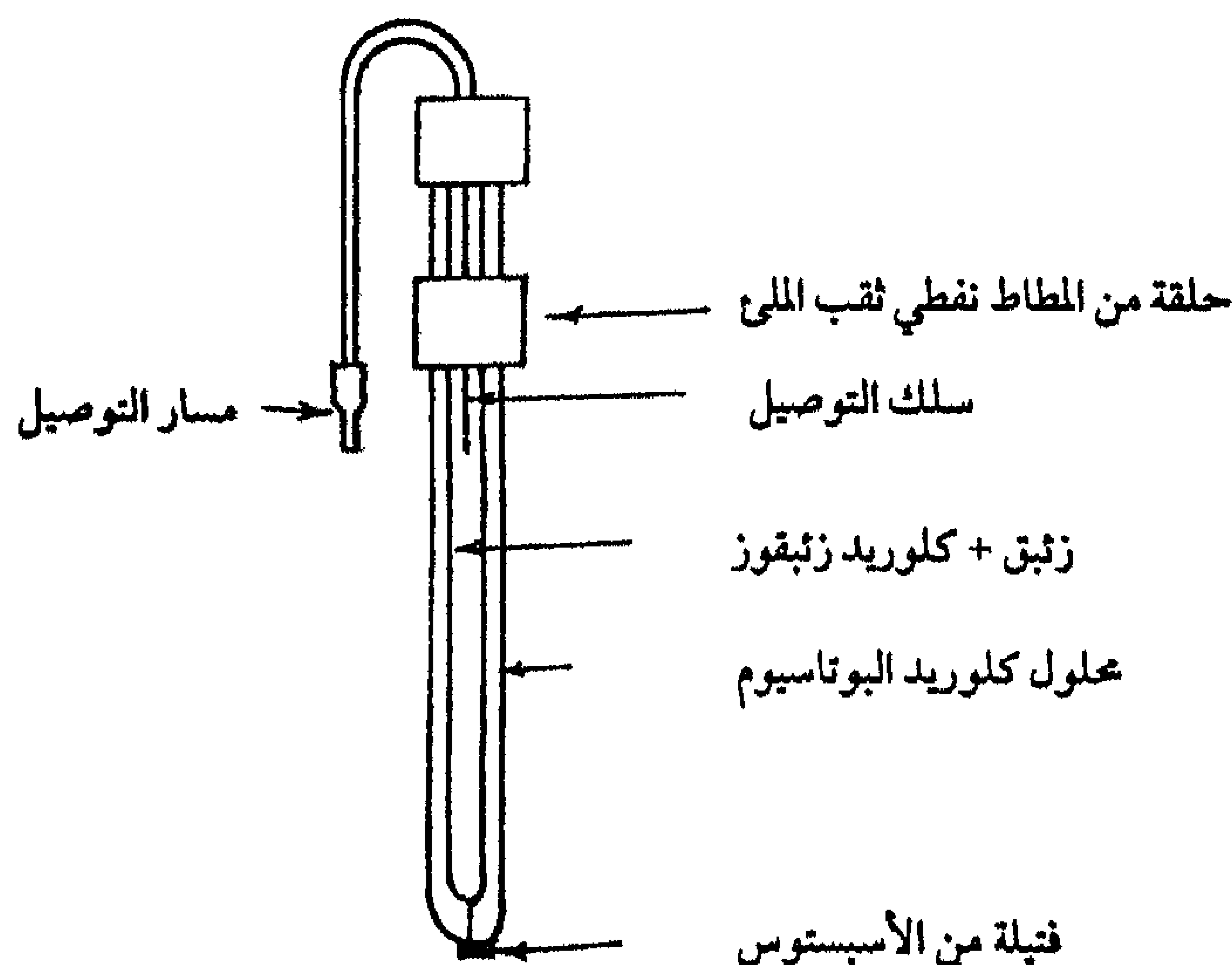
في هذا النوع من التحليل تستخدم خلايا جلفانية يقاس جهدها بمقياس الجهد وتحتوي الخلية على قطبين يعرف أحدهما بالقطب الدليل **Indicator Electrode** ويعرف الآخر بالقطب المرجع **Reference Electrode** وهو عادة قطب الكالوميل وله جهد ثابت .

أما القطب الدليل فيعتمد جهده على درجة تركيز (أو نشاطية) أيون معين دون غيره ولذا تعرف بالأقطاب التخصصية **Ion-Selective Electrodes** وفيما يلي وصف للقطب الموجع وبعض الأقطاب التخصصية واستخداماتها .

(1) قطب الكالوميل :

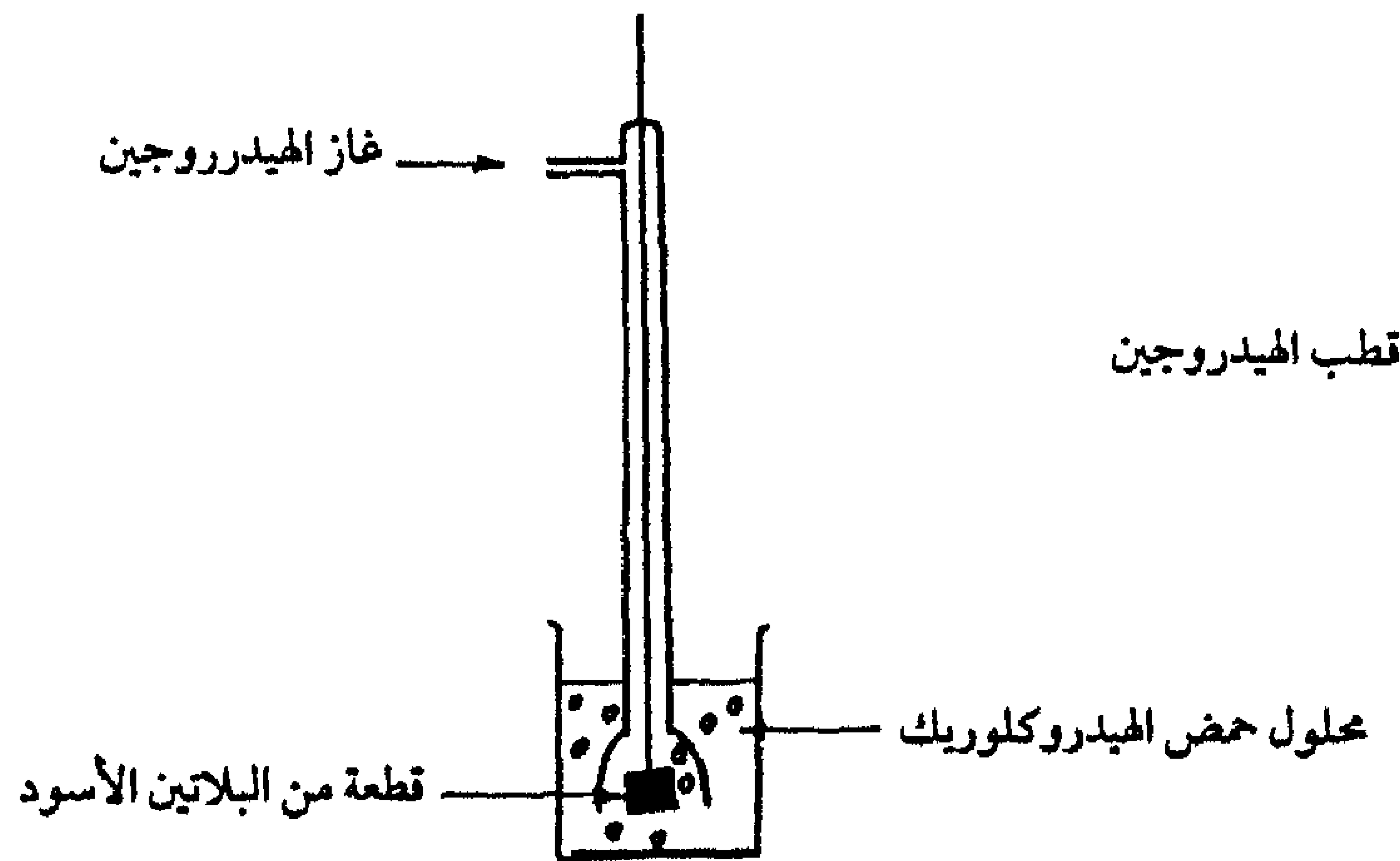
يحتوي هذا القطب على فلز الزئبق وكذلك على عجينة من كلوريد الزئبقوز (الكالوميل) Hg_2Cl_2 وفلز الزئبق وتلامس هذه العجينة محلولاً مائيًا من كلوريد البوتاسيوم. ويركب هذا القطب بحيث يعمل محلول كلوريد البوتاسيوم كوصلة ملحية بين القطب والمحلول المغمور فيه القطب . وجهد هذا القطب **0.246** فولت منسوبًا إلى جهد قطب الهيدروجين الذي يؤخذ مساويًا للصفر عندما يكون محلول كلوريد البوتاسيوم مشبعًا .

أما إذا كان المحلول **1.0** جزيئي فإن الجهد يكون **0.281** فولت وإذا كان المحلول عشر جزيئي فإن الجهد يصبح **0.333** ويلاحظ أن جهد هذا القطب يتزايد كلما قلت درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم. الشكل التالي يوضح نوعًا مستحدثًا من هذه الأقطاب ويتكون من أنبوبة داخلية فيها الزئبق وكلوريد الزئبقوز والسلك الموصل وتحاط بأنبوبة أخرى فيها محلول كلوريد البوتاسيوم الذي يتصل بالمحلول الخارجي بفتيلة من الأسبستوس وتوجد حلقة من المطاط قابلة للحركة وتعطي ثقبًا يستخدم لملء القطب .



(2) قطب الهيدروجين القياسي :

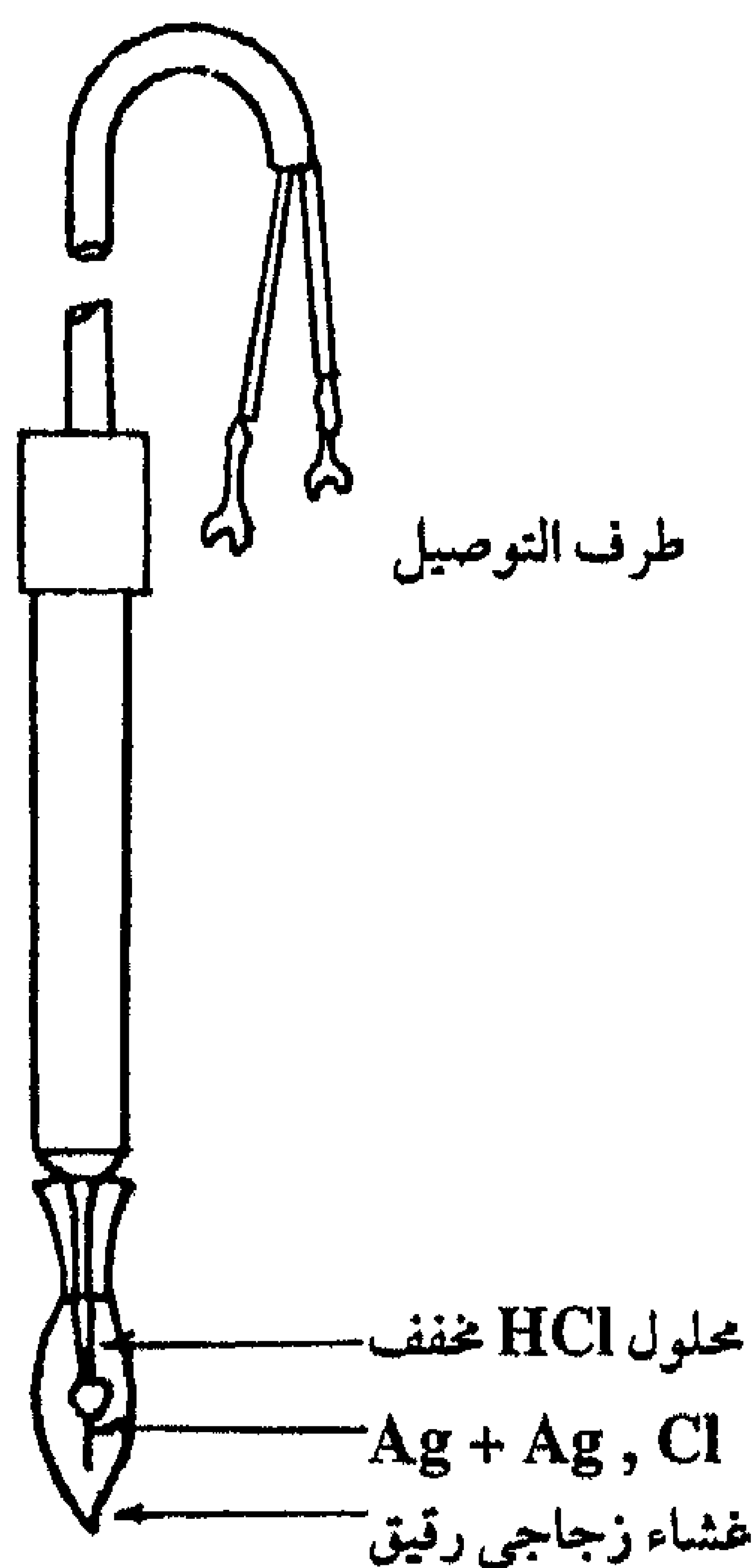
يتكون هذا القطب من محلول حامض (1 جزيئي) يمر فيه غاز الهيدروجين تحت ضغط جوي مساويًا إلى جو واحد ولكي يتم التلامس بين الغاز وأيونات الهيدروجين توجد صفيحة من البلاتين الأسود توصل بسلك التوصيل ويؤخذ جهد هذا القطب مساويًا للصفر ويكون هذا القطب قياسيًا عندما تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين أو نشاطيتها مساوية إلى واحد جزيئي كما بالشكل التالي :



(3) قطب الزجاج : Glass electrode :

ويتطلب هذا القطب نوعًا معينًا من الزجاج ذو تركيب كيميائي معين وخواص فيزيائية مناسبة وقد أتضح حديثًا أنه يمكن بتغير التركيب الكيميائي للزجاج من صنع أقطاب حساسة لأيونات أخرى خلافًا لأيون الهيدروجين، فمثلاً أمكن بزيادة نسبة الألومنيا (Al_2O_3) في الزجاج صنع قطب حساس لأيون الصوديوم كما أنه توجد أقطاب زجاجية يمكن بها قياس درجة تركيز أيون البوتاسيوم أو أيون الفضة. وفي هذه الحالات لابد من تنظيم درجة حموضة المحلول بحيث لا تزيد درجة تركيز أيون الهيدروجين زيادة ملحوظة .

ولاستخدام هذا القطب لابد أن يوصل بقطب مرجع وتصنع الآن أقطاب مزدوجة تتضمن قطب الزجاج والقطب المرجع ويبين الشكل الآتي أحد هذه الأقطاب .



ويتكون هذا القطب كما بالشكل من قطب مرجع (فضة + كلوريد فضة) مغمور في محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك ويحاط كل ذلك بغشاء زجاجي رقيق من نوع خاص يفصل من محلول الحامض المخفف والمحلول الخارجي المراد قياس درجة تركيز أيون الهيدروجين فيه ويوصف هذا القطب بطريقة مختصرة كالآتي :



Ag , $AfCl_{(s)}$, 0.1 MHCl / / test soln.

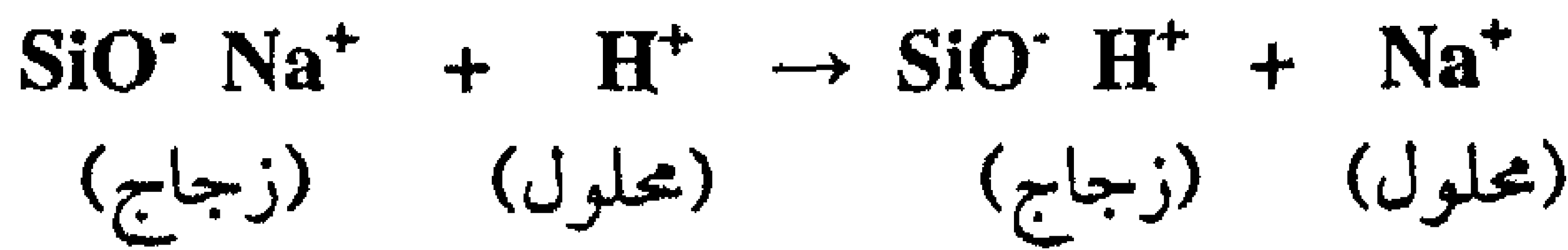
ويرمز الخطان المتوازيان إلى الغشاء الزجاجي . ويلاحظ أن جهد القطب المرجع الداخلي ثابت وينشأ جهد كهربائي على جانبي الغشاء الزجاجي باختلاف درجة تركيز أيونات الهيدروجين على جانبيه .

نظرية قطب الزجاج :

يتكون الزجاج الخاص بهذا القطب من سليكات الصوديوم والألومنيوم أي أنه مركب كيميائي من Na_2O , SiO_2 وقليل من Al_2O_3 ويتميز سطحًا الزجاج الداخلي والخارجي بأن

كل منهما مهدرت (Hydrated) ويحتوي السطح في هذه الحالة على أيونات الصوديوم والهيدروجين مرتبطة ارتباطًا غير وثيق بأيونات السليكات بحيث يمكن أن تتبادل مع أيونات أخرى من محلول ملامس لها .

وعندما يستخدم قطب الزجاج لأول مرة فإنه يغمر في محلول حامض بعض الوقت وعند ذلك تحل أيونات الهيدروجين محل أيونات الصوديوم في الزجاج ويصبح سطح الزجاج مشبعًا بأيونات الهيدروجين ويصبح بذلك معدًا للاستعمال .



$$SiO^- Na^+ + H^+ \rightarrow SiO^- H^+ + Na^+$$

وبذلك يمكن اعتبار السطح الخارجي لقطب الزجاج كمبادل أيوني قابليته لامتصاص أيونات الهيدروجين تفوق قابلتيه لامتصاص أيونات الصوديوم وبذلك يصبح حساسًا لأيونات الهيدروجين .

وعندما يغمر القطب في المحلول المراد قياس درجة تركيز أيونات الهيدروجين فيه (أي pH) فإن بعض أيونات الهيدروجين من المحلول تدخل إلى السطح المهدرت حيث تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين فيه أقل من درجة تركيزها في المحلول الخارجي .

ولا تدخل الأيونات السالبة لأنها تتنافر مع أيونات السليكات في الزجاج ولا تدخل أيونات الهيدروجين في الزجاج باستمرار إذ أن طبقة أيونات الهيدروجين التي تكونت على السطح موجبة الشحنة تتنافر مع أيونات الهيدروجين التي تحاول الدخول إلى السطح .

ويلاحظ أيضًا أن سطحي الغشاء الزجاجي مختلفًا الشحنة وذلك لأن المحلول الداخلي يكون أكثر حموضة دائمًا من المحلول الخارجي وبذلك يكتسب السطح الداخلي شحنة موجبة تفوق السطح الخارجي ومن هذا الاختلاف في الشحنة ينشأ جهد القطب والذي يعتمد على مقدار هذا الفرق .

ونظرًا لأن درجة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الداخلي ثابتة فإن الجهد يعتمد على درجة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الخارجي المراد قياسه ويعبر عن الجهد بالمعادلة الآتية :

$$E = K + 0.059 \log [H^+]$$

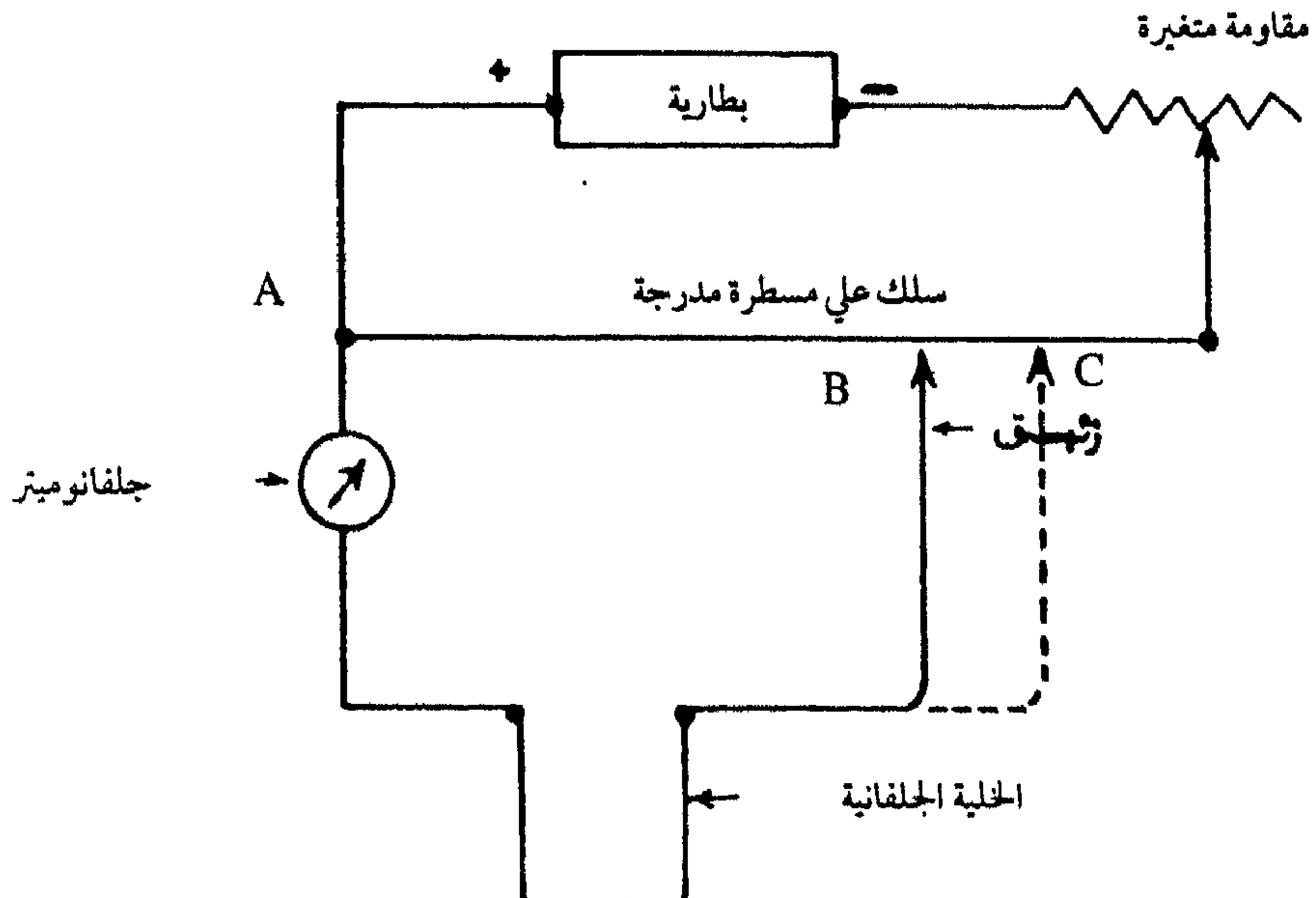
حيث K مقدار ثابت، E هي جهد القطب

أو
$$E = K - 0.059 pH$$

الطريقة العملية لقياس الجهد الكهربائي :

إذا اتصل القطب المرجع بالقطب الدليل تكونت خلية جلفانية ونظرًا لأن جهد القطب المرجع الثابت وأن جهد القطب الدليل يعتمد على تركيب المحلول المراد قياس درجة تركيز أيون معين فيه ، فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية المتكونة تعتمد أيضًا على درجة تركيز الأيون المراد قياس تركيزه في المحلول .

ولا تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية بالفولتمتر، ولكي يحتفظ كل قطب بجهده فإنه يتحتم أن يقاس فرق الجهد دون أن يسحب من الخلية تيار كهربائي إلا بدرجة ضئيلة ويستخدم لهذا الغرض مقياس الجهد ويمثل الشكل الآتي مخططًا للدائرة الكهربائية المستخدمة .



حيث تعطي البطارية جهدًا يمكن تغيره بالمقاومة المتغيرة ويسلط هذا الجهد على السلك كما تعطي الخلية الجلفانية جهدًا في اتجاه مضاد وبتغيير موضع الزالق على السلك، كما يمكن أن يتساوي جهد الخلية بالجهد المحصور بين نقطتي A ، B وذلك عندما تكون قراءة الجلفانومتر هي الصفر .

ونظرًا لانتظام السلك فإن فرق الجهد بين أي نقطتين عليه يتناسب مع بعدي هاتين النقطتين. وباستبدال الخلية الجلفانية بخلية أخرى قياسية قوتها الدافعة الكهربائية معلومة بالضبط (مثل خلية وستون القياسية 1.0186 فولت) يمكن إيجاد موضع جديد للزالق تكون عنده قراءة الجلفانومتر صفرًا أيضًا . وبذلك يكون

$$\frac{\text{القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية}}{1.0186} = \frac{A\ B}{A\ C}$$

وبذلك يمكن تعيين القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية .

مقياس الأس الهيدروجيني : pH-Meter :

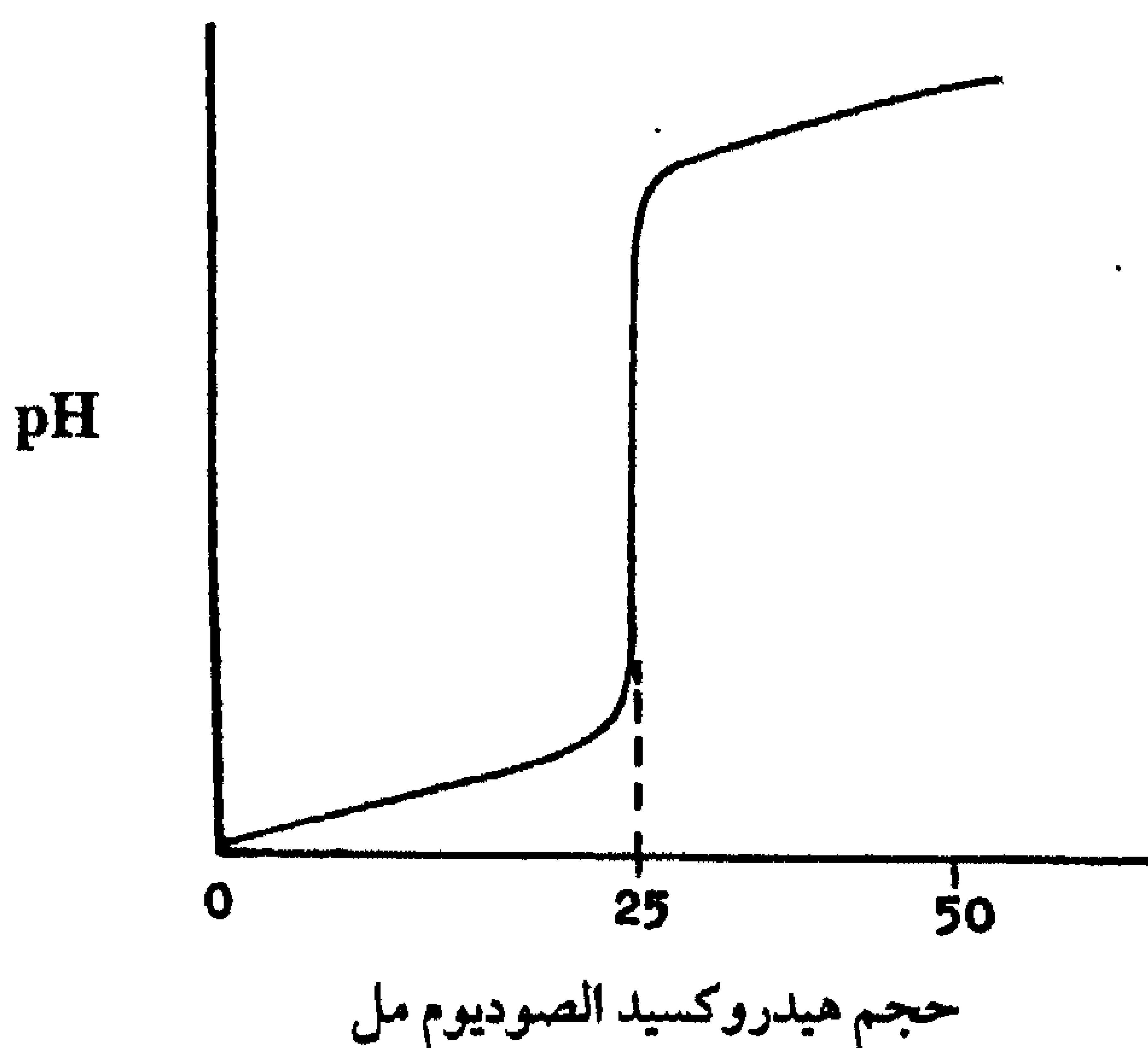
إذا استخدم قطب الزجاج مع قطب الكالوميل كقطب مرجع أو إذا استخدم القطب المزدوج المتكون من قطب الزجاج مع القطب المرجع والذي سبق وصفه فإنه يمكن قياس الأس الهيدروجيني لمحلول ما لقياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية . ونظرًا لكبر مقاومة قطب الزجاج (1 – 100 ميجا أوم) فلا يصلح قياس الجهد السابق لهذا الغرض ولذا يستخدم جهاز ذو دائرة الكترونية مصممة خصيصًا لتستوعب مثل هذه المقاومة الكبيرة ويعرف هذا الجهاز بمقياس الـ pH .

المعايرة الجهدية :

في هذا النوع من المعايرات لا يستخدم دليل لوني لمعرفة التكافؤ وإنما تعرف هذه النقطة من التغير المفاجىء في الجهد إذا قيس أثناء المعايرة بعد كل إضافة . فإذا أضيف محلول 0.1 عياري من هيدروكسيد الصوديوم إلى 25 مل من محلول 0.1 عياري من حامض

الهيدروكلوريك مثلاً وغمر قطب الزجاج والقطب المرجع في المحلول وقيس الأس الهيدروجيني بمقياس pH بعد كل إضافة من القلوي .

وبعد ذلك يتم وضع العلاقة بين حجم القلوي و pH المحلول نحصل على منحني مبين بالشكل التالي حيث يتغير الـ pH تغيرًا مفاجئًا بعد إضافة 25 مل من محلول القلوي ويمكن من هذا المنحني معرفة مدى الـ pH الذي تحدث عنده نقطة التكافؤ وبالتالي يمكن اختيار الدليل المناسب لهذه المعايرة .



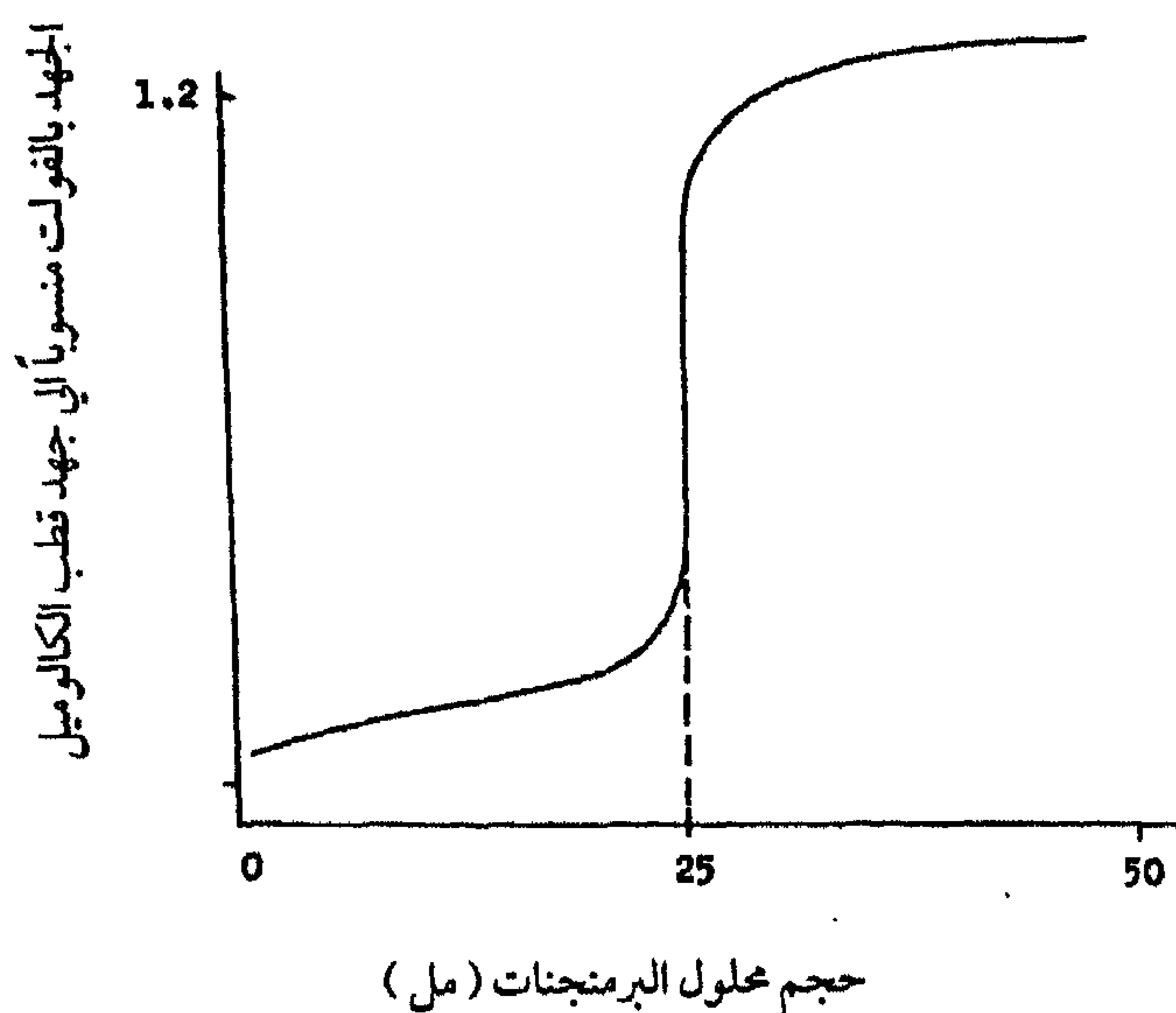
حجم هيدروكسيد الصوديوم مل

ويستخدم في معايرات التأكسد والاختزال قطب مرجع مثل قطب الكالوميل مع قطب مكون من سلك بلاتين لامع يغمر في المحلول الذي يحتوي على الأيون المؤكسد والمختزل ويتصل بالقطب المرجع بوصلة ملحية .

فإذا أضفنا مثلاً محلول 0.1N من برمنجنات البوتاسيوم تدريجيًا إلى 25 من محلول 0.1N من أيونات الحديدوز فإن المحلول يحتوي على بقية أيونات الحديدوز وكذلك أيونات الحديديك التي تكونت بإضافة البرمنجنات ونظرًا لأن جهد قطب البلاتين يعتمد على الكمية النسبية لكل من أيوني الحديدوز والحديديك كما يتعين من معادلة نرنست :

$$E = E_o + 0.059 \log Fe^{3+} / Fe^{2+}$$

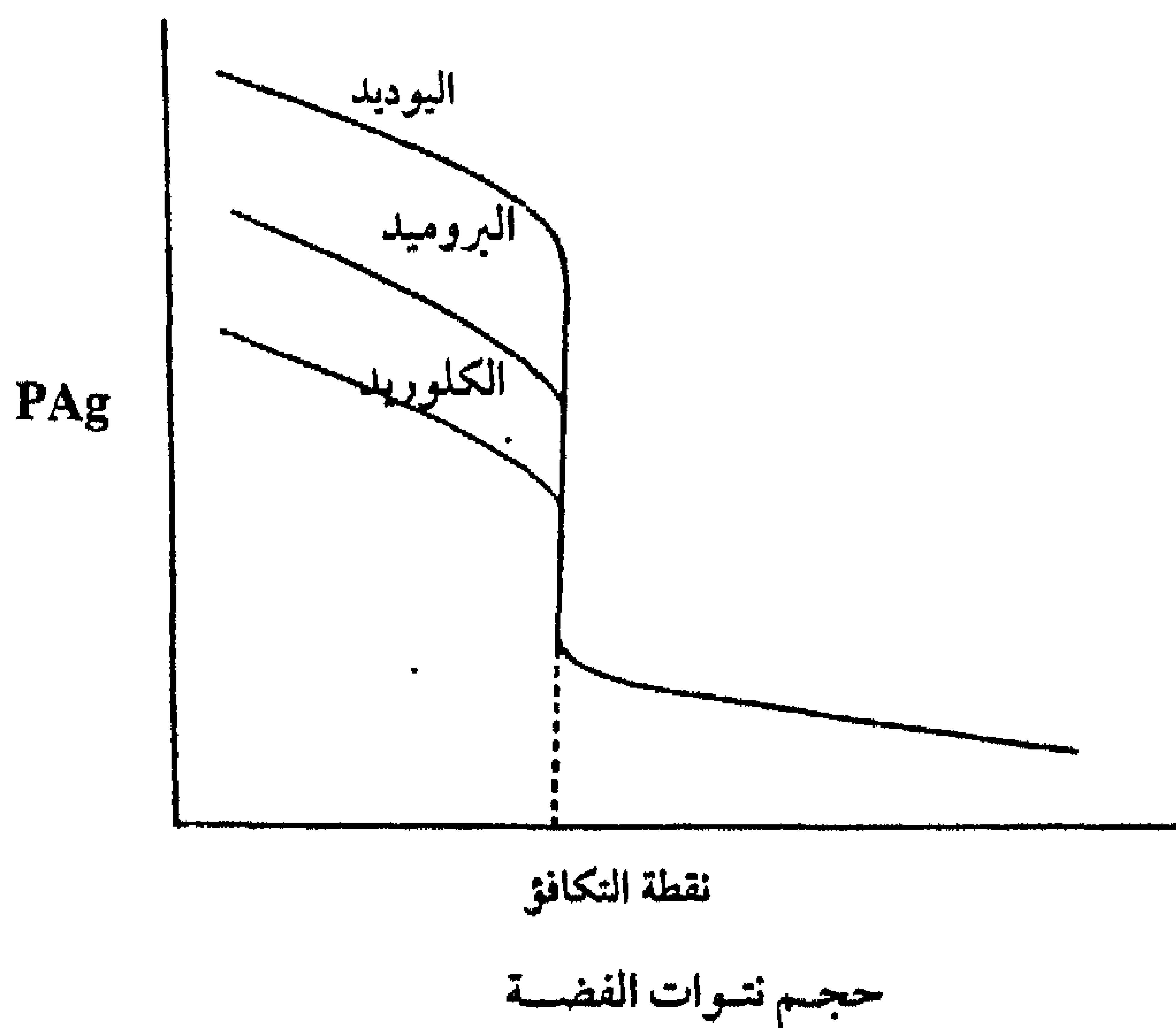
ونلاحظ أن الجهد المقاس باستخدام مقياس الجهد يتغير تـدريجيًا أثنـاء المعـايرة ويزيـد زيادة مفاجئة عند نقطة التكافؤ ويستفاد من هذا المنحني في الـشكل التـالي في معرفـة الـدليل المناسب لمثل هذه المعايرة إذ أن لكل دليل من أدلة التأكسد والاختزال مدى معين من الجهـد ويتغير فيه لون الدليل .



حجم محلول البرمنجنات (مل)

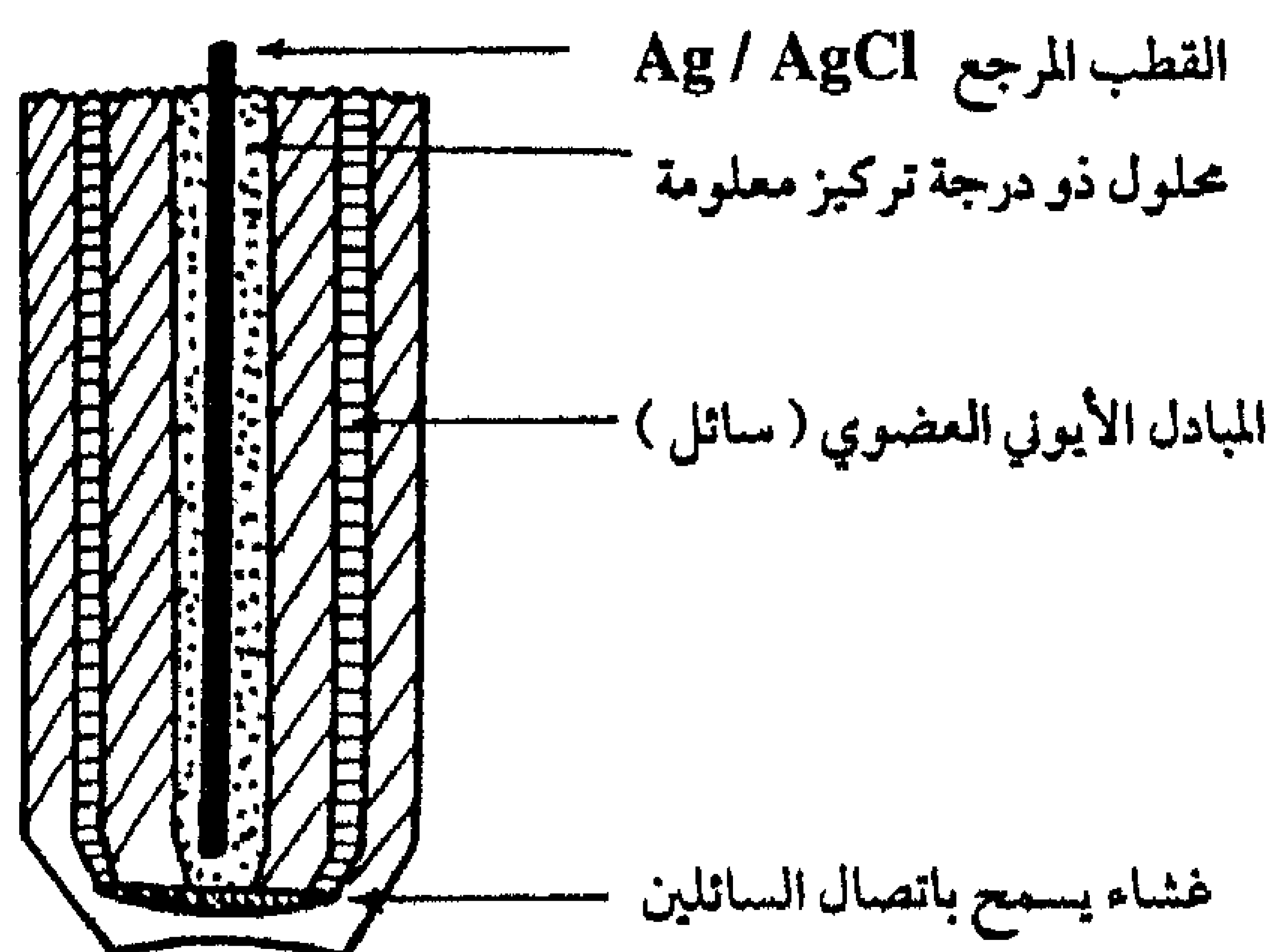
كما يمكن معايرة الهاليدات (الكلوريد والبروميد واليوديـد) وكـذلك الثايوسـيانيت بمحلول نترات الفضة وفي هذا الحالة يمكن استخدام قطـب الفـضة وهـو القطـب الـدليل وقطب الكالوميل وهو القطب المرجع .

وحيث أن جهد قطب الفضة يعتمد على درجة تركيز أيونات الفـضة في المحلـول فعنـد إضافة نترات الفضة إلى المحلول يبقى الجهد ثابتًا تقريبًا حتى نقترب من نقطة التكافؤ فيرتفع ارتفاعًا مفاجئًا ، وتعين نقطة التكافؤ من رسم المنحني بين حجم نترات الفضة المضاف وقيمة pAg (أي $- \log [Ag^+]$) والتي يمكن حسابها من قيمة الجهد المقاس . ويبين الشكل الآتي منحنيات المعايرة الجهديـة المذكـورة .



الأقطاب ذات الغشاء السائل :

تمثل هذه الأقطاب نوعًا من الأقطاب المتخصصة وتصنع غالبًا مزدوجة أي تحتوي أيضًا على قطب مرجع بداخلها ويبين الشكل الآتي أحد هذه الأقطاب .



ويتكون من قطب مرجع في الداخل مغمور في محلول ذو تركيز معلوم وبدلاً من الغشاء الزجاجي الرقيق في قطب الزجاج يوجد غشاء رقيق مكون من بوليمر عضوي مشبع بسائل له خواص التبادل الأيوني ومذاب في مذيب عضوي غير قابل للامتزاج بالماء .

ويختار المبادل الأيوني العضوي السائل بحيث يكون له ميل لامتصاص أيون معين أكثر من أي أيون آخر فيصبح متخصصًا لقياس درجة تركيز هذا الأيون وقد تكون هذه الأقطاب متخصصة بالنسبة للكاتيون أو بالنسبة للأنيون مثل قطب النترات أو قطب البيروكلورات .

بعض تطبيقات الأقطاب المتخصصة :

بالرغم من أن استخدام هذه الأقطاب يعتبر من الطرق المستحدثة فإنها تجد مجالات متعددة يمكن أن تفيد فيها ونذكر منها على سبيل المثال :

1- يستخدم قطب الفلوريد المتخصص في تعيين درجة تركيز هذا الأيون في الماء المعالج بفلوريد الصوديوم وفي الهواء والعظام والأنسجة والدم ومعاجين الأسنان والصخور الفوسفاتية وغيرها حيث يوجد هذا الأيون بكميات ضئيلة .

2- للكشف عن الأيونات في السوائل التي تتدفق باستمرار من المستودعات الصناعية ويمكن باستخدام عدة أقطاب التعرف على التغيرات التي تحدث في درجة تركيز هذه الأيونات من وقت لآخر .

3- قياس درجة تركيز الكالسيوم في عينات بيولوجية لا يزيد حجمها عن 0.2 مل .

الجهود الفورمالية : Formal Potentials :

لقد أشرنا إلى أنه من المعتاد أن نعوض بالتراكيز المولارية عن نشاطية الالكتروليت الذائب ، وإن هذا الافتراض قد يؤدي أحيانًا إلى خطأ كبير خصوصًا في تلك المحاليل التي تحتوي على تراكيز عالية لأيونات ذوات شحنة عالية .

مثلاً أننا نعبر عن جهد المزدوج التأكسدي الاختزالي سيريك – سيروس Ce^{IV} / Ce^{III} باستعمال معادلة نرنست .

$$E = E^{o} - 0.59 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

ويظهر من المعادلة بأن الجهد لا يعتمد على طبيعة وتركيز الالكتروليتات الأخرى في المحلول. وفي الواقع وجد أن قيمة E^{o} تتغير من 1.23 فولت في محلول 1M HCl إلى 1.7+

فولت في محلول $1M\ HClO_4$ وتتغير أيضًا بالنسبة كل تركيز من تراكيز الحامض ولقد وجد نفس التأثير مع أنظمة كثيرة أخرى .

كما أن جهد نظام الحديديك – حديدوز هو 0.700 فولت في محلول 1M HCl و 0.732 V فولت في محلول $1M\ HClO_4$ ويوجد سببان لهذا السلوك أولهما أن معاملات النشاطية للأيونات البسيطة أي غير المعقدة ، تتغير بتغير الالكتروليت في المحلول ولذا فإنه يجب علينا أن نكتب المعادلة السابقة كما يلي :

$$E = E^o - 0.059 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

$$= E^o - 0.059 \log \frac{\gamma_{Ce^{3+}}[Ce^{3+}]}{\gamma_{Ce^{4+}}[Ce^{4+}]}$$

$$E = E^o - 0.059 \log \frac{\gamma_{Ce^{3+}}}{\gamma_{Ce^{4+}}} - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = E^o_r - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

و E^o_r هي عبارة عن E^o عند وحدة التراكيز للأيونات غير المعقدة وتسمى بالجهد الفورمالي للمزدوج التأكسدي الاختزالي. ويتغير الجهد الفورمالي بتغير القوة الأيونية للمحلول وذلك لأن الأخير يؤثر على المعاملات النشاطية وهو يتضمن أيضًا أي جهد يعود للوصلة السائلة بين نصفي التفاعل .

والسبب الثاني لهذا السلوك الجهدي هو حدوث تفاعلات مثل تكوين معقد أو تحلل مائي مما يؤدي إلى التأثير على تراكيز الأيونات وبالتالي إلى التبدل في الجهد. فمن المعلوم أن أيونات السيريك والسيروز تكون معقدات مع الأنيونات كما هو موضح في المعادلة .



$$Ce^{4+} + X^- \rightleftharpoons CeX^{3+} \quad , \quad Ce^{3+} + X^- \rightleftharpoons CeX^{2+}$$

حيث تمثل X^- الأنيونات .

وإن مدى تكوين المعقدات ليس واحدًا عادة إذ أن ثوابت التكوين لمعقدات السيريك والسيروز ليست متساوية. ولذا فإن المحلول المحضر بإذابة عدد متساوي من المولات من كل من أملاح السيريك وأملاح السيروز في حامض الهيدروكلوريك ليس فيه تراكيز متساوية من كل من أيونات السيريك والسيروز البسيطة .

كما أن تراكيز الأيونات البسيطة أيضًا تكون مختلفة عن تلك الحادثة عن إذابة هذه الأملاح في حامض الكبريتيك أو حامض النتريك. والمثال الآخر عن تأثير الوسط على الجهد هو مزدوج فيروسيانيد – فيريسيانيد .



$$Fe(CN)_6^{3-}\ (CN)^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} \quad , E^o = 0.35 \text{ فولت}$$

إن جهد النظام المحتوي على تراكيز فورمالية متساوية من كل من الأيونين يتغير بتغير تركيز HCl كما يلي :

حيث نجد في	1M HCl	الجهد يساوي	0.71 فولت
وفي	0.1M HCl	الجهد يساوي	0.56 فولت
بينما في	0.01M HCl	الجهد يساوي	0.48 فولت

إن كلاً من هذين الأنيونين يرتبط مع أيونات الهيدروجين ليكونا أحماض ، ولكن أحماض الهيدروفيروسيانيك تكون أضعف من أحماض الهيدروفيريسيانيك وهكذا فإنه كلما يزداد تركيز الهيدروجين، ينحرف التوازن السابق إلى اليمين ويزداد الجهد . ومن الواضح أنه حتى لو كان الجهد القياسي معروف. فإن استعمال قيمته هذه يكون خطأ بالنسبة لمحلول يحتوي على تراكيز عالية من الالكتروليتات .

ويعرف الجهد الفورمالي بأنه ذلك الجهد الذي يظهره مزدوج تأكسدي – اختزالي ، تركيز كل مادة متفاعلة منه تساوي واحدًا فورماليًا (أو مولاريًا) وتكون تراكيز المكونات الأخرى في المحلول مخصصة فمثلاً القيم المذكورة في أعلاه لمزدوج الفيروسيانيد – فيريسيانيد ومزدوج السيريك – سيروز هي عبارة عن جهودها الفورمالية .

كما أن الجهود الفورمالية تعطي نتائج أكثر اتفاقًا مع التجربة، مما تعطيه الجهـود القياسية وذلك لأن التسحيحات تجري في محاليل عالية التراكيز. وإنه غالبًا ما يصعب قياس الجهود القياسية وكثيرًا من قيم هذه الجهود الموجودة في الكتب هي في الحقيقة قيم فورمالية .

الأسئلـة

1- عرف المهبط والمصعد من حيث التفاعل الذي يحدث عند كل منهما . وبين أيهما يعتبر القطب السالب من الخلية الجلفانية ؟ وما هو القطب السالب في الخلية الالكتروليتية ؟

2- عرف كل مما يأتي:

(أ) القوة الدافعة الكهربائية الراجعة (ب) الاستقطاب (ج) فرق الجهد .

3- اشرح ما المقصود بالاستقطاب التركيزي وكيف يتأثر بتقليب المحلول ؟

4- علل الآتي :

أ- يمكن اختزال الزنك من الوسط الحامضي عند المهبط الزئبقي وليس عند مهبط بلاتيني .

ب- يمكن ترسيب الزنك كميًا عند مهبط بلاتيني من محلول قلوي .

5- احسب الزمن اللازم لترسيب 400 ميللي جرام من النحاس بالتحليل الكهربائي لمحلول حامضي من كبريتات النحاس باستخدام تيار 4.00 أمبير . افترض أن كفاءة التيار 50% فقط .

6- أذكر مزايا الطرق الكولومترية للتحليل إذا قورنت بطرق الترسيب الكهربائي .

7- اشرح السبب في إضافة السيريوم الثلاثي في التحليل الكولومتري للحديد الثنائي باستخدام تيار ثابت الشدة .

8- اقترح طريقة لتقدير الحديد الثلاثي بالطريقة الكولومترية باستخدام تيار ثابت الشدة. كيف يمكن معرفة نقطة النهاية في هذه الطريقة ؟

9- قدرت عينة بها حامض اللكتييك $CH_3CH\ (OH)\ COOH$ بواسطة أيون الهيدروكسيل المولد كولومتريًا باستخدام تيار ثابت الشدة مقداره 19.3 ميللي أمبير واستغرق ذلك دقيقتان و 21.4 ثانية . احسب عدد ميلليجرامات الحامض في العينة مفترضًا كفاءة 100% للتيار .

10- اشرح السبب في وصول التيار إلى نهاية ثابتة في الطرق البولاروجرافية . ثم أذكر بعض العوامل التي تحدد القيمة الفعلية لتيار النهاية .

11- اشرح وظائف الالكتروليت المساعد المستخدم في البولاروجرافيا. أذكر بعض الشروط الواجب توافرها في هذا الالكتروليت .

12- فارق بين الطرق البولاروجرافيا والمعايرة الأمبرومترية كطرق للتحليل الكمي .

13- صف مقياس الجهد العادي وطريقة استخدامه لقياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية .

14- عرف القطب المرجع والقطب الدليل مثل لكل منهما مع اسم القطب في كل حالة .

15- اكتب نبذه عن الأقطاب المتخصصة والمجالات التي تستخدم منها .

16- صف كيف يتأثر جهد قطب الزجاج بالتغير في درجة تركيز أيونات الهيدروجين من السائل الذي موضع فيه القطب .

17- ما فائدة المعايرات الجهدية ؟ صف طريقة رسم منحني المعايرة بهذه الطريقة عند معايرة حامض الهيدروكلوريك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ؟

18- قارن بين قطب الزجاج والقطب ذو الغشاء السائل مع الرسم .

الباب التاسع :

التآكـــل Corrosion

مقدمـــة :

العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن

التآكل الكيميائي المباشر

المجموعـة الأولـى

المجموعـة الثانيـة

التآكل الكيميائي غير المباشـر

التآكل المصحوب بتحرير غاز الهيدروجين

أ- محلول صلب

ب- مزيج غير متجانس

جـ- تكـون الشوائب

التآكل بفعل تنافـذ الأوكسجين

تآكـل القطـب الموجـب

تكوين جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب

التآكل في الوسط المتعادل

التآكل والإجهاد الميكانيكي

التآكل الكلالي

التآكل بفعل التصــادم

وقاية المعادن من التآكل

مانعــات التآكـل

الباب التاسع :

التآكــل Corrosion

مقدمــة :

تتواجد غالبية المعادن في الطبيعة على هيئة الأكاسيد أو الكبريتيدات في حين تتواجد قلة منها في حالة حرة. ويرجع ذلك إلى ميل المعادن للاتحاد مع عناصر أخرى مكونة مركبات أكثر ثبوتية. ويمكن تفسير التآكل على أساس هذه الظاهرة .

وتعتبر ظاهرة التآكل في مجال الصناعات الكيميائية من أخطر المشاكل وهي تنجم عن جملة من التفاعلات الكيميائية وتسمى التآكل الكيميائي أو تنجم عن جملة من التأثيرات الفيزيائية وتسمى التآكل الفيزيائي **Erosion** ففي التآكل الكيميائي تتحول المعادن عند سطوحها الداخلية والخارجية تدريجيًا إلى مركبات هشة مما يسبب نخرًا مستمرًا .

وفي التآكل الفيزيائي تفقد المعادن تدريجيًا جزءًا منها عند سطوحها نتيجة الاحتكاك المباشر مع الجسيمات الصلبة المتحركة الملامسة لها. ويحدث التآكل الكيميائي تحت جميع الظروف الصناعية ولكن بدرجات متفاوتة ويعتمد على نوع المعدن وطبيعة المواد الداخلة في التصنيع ودرجة الحرارة والضغط وغيرها .

ومن أهم المعادن التي تستعمل في بناء معدات المفاعلات والخزانات والأنابيب وغيرها في الحديد والألمنيوم والنحاس والنيكل أو سبائكها. وتعاني هذه المعادن ظاهرة التآكل الكيميائي بفعل الماء أو الأحماض أو القواعد أو محاليل الأملاح أو الأوكسجين أو الهالوجينات ونتيجة حدوث تشققات أو ثقوب فيها تسبب تلفها .

وتحدث عمليات التآكل الكيميائي بالاتحاد المباشر بين المعدن وبعض العناصر مثل الأوكسجين والهالوجينات والكبريت وتسمى أحيانًا بالتآكل الجاف للمعادن أو تحدث عمليات التآكل الكيميائي بصورة غير مباشرة وذلك بتحويل المعدن تدريجيًا إلى أيوناته بفعل تأثير التيار الكهربائي المتولد من تلامس سطح المعدن مع الوسط السائل ويسمى هذا النوع بالتآكل غير المباشر أو التآكل الرطب .

وللأهمية البالغة لموضوع التآكل في الصناعات الكيميائية فسنتطرق إلى بعض النظريات العامة لتوضيح مفاهيم التآكل ومسبباته ومن ثم محاولة التغلب عليه أو الحد من انتشاره .

العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن :

ومن أهم العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن هي :

1- الجهد الكهروكيميائي **Electrochemical Potential** لتأكسد المعدن .
2- وجود معدن أو مادة أخرى تعمل كقطب سالب .
3- الفرق في الجهد الكهربائي **Over Potential** للمعدن .
4- نقاوة المعدن .
5- المساحة النسبية لسطح المعدن .
6- الظروف الفيزيائية للمعدن .
7- الحجم النسبي لذرات المعدن وأوكسيده .
8- قابلية ذوبان المواد الناتجة من عمليات التآكل .

ومن أهم الظروف الفيزيائية والكيميائية المسببة للتآكل هي :

1- وجود الرطوبة .
2- الدالة الهيدروجينية **pH** (طبيعة وسط التفاعل) .
3- وجود الغازات المسببة للتآكل كالأوكسجين والهالوجينات .
4- تركيز أيونات المعدن .
5- نوعية الأيونات السالبة والموجبة الموجودة في المحيط .

6- درجة حرارة المحيط .

7- قابلية المحيط للتوصيل الكهربائي .

8- وجود مانعًا التآكل أو عدم وجودها .

التآكل الكيميائي المباشر :

ويسمي التآكل في الجو الجاف Carrosion In Dry Atmosphere حيث تظهر بعض المعادن عند درجات الحرارة العادية مقاومة للتآكل في الجو الجاف. فالكروم والنيكل وحتى الحديد والفولاذ تبقى سطوحها محافظة على لمعانها في غياب الرطوبة. غير أنه في أغلب الأحيان عند إجراء اختبار دقيق لسطوحها تبين وجود غشاء رقيق جدًا من الأوكسيد سمكه عدة ذرات فقط. (حوالي 100 وحدة انجستروم) وبالرغم من كون هذا الغشاء غير مرئي إلا أنه يمكن تعيين وزنه معملياً .

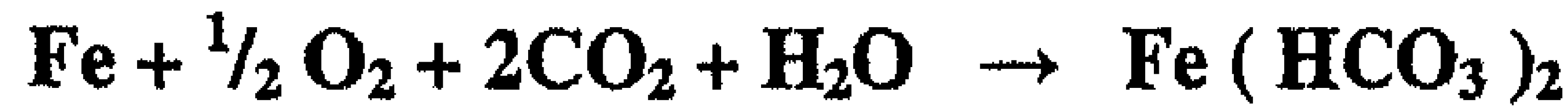
وبهذا فإن التآكل الجاف يحدث نتيجة تعرض المعدن لتفاعلات كيميائية مباشرة ويتحول عندها المعدن تحت ظروف خاصة تدريجيًا إلى مركبات قد تكون صلبه وعلى شكل طبقة رقيقة تغطي سطح المعدن وتحميه من استمرار التفاعل .

وقد تكون هذه المركبات على شكل سائل متطاير يزال بمجرد تكوينه ويستمر التفاعل. مثلاً يتفاعل الكلور أو اليود مع الفضة مكونًا طبقة رقيقة من كلوريد الفضة أو يوديد الفضة تحمي معدن الفضة من استمرار التآكل. ويتفاعل غاز الكلور الجاف مع الحديد مكونًا كلوريد الحديديك الصلب على شكل طبقة رقيقة تحمي الحديد من التآكل .

بينما يتفاعل القصدير مع غاز الكلور الجاف مكونًا كلوريد القصدير وهو مادة سائلة يسهل إزالتها مع استمرار التفاعل ليتحول القصدير بالكامل إلى كلوريده. ويعتبر تأكسد المعادن من أهم أنواع التآكل الكيميائي المباشر حيث يتحد المعدن مع الأوكسجين مكونًا أوكسيد المعدن .

وتحدث الأكسدة في الظروف الجوية العادية ببطء شديد غير أن عملية الأكسدة وسرعتها تزداد بازدياد درجة الحرارة. وتعتبر جميع المعادن عدا الفضة والذهب والبلاتين عند درجات الحرارة العالية قابلة للتأكسد .

ومن الأمثلة الشائعة للأكسدة المباشرة هي تكوين صدأ الحديد. أن صدأ الحديد عبارة عن أوكسيد الحديديك المائي $Fe_2O_3.\ XH_2O$ وقد ثبت أن تكوين الصدأ ناتج عن الفعل المستمر للأوكسجين في وجود بخار الماء وغاز ثنائي أوكسيد الكربون حسب المعادلات الكيميائية التالية :

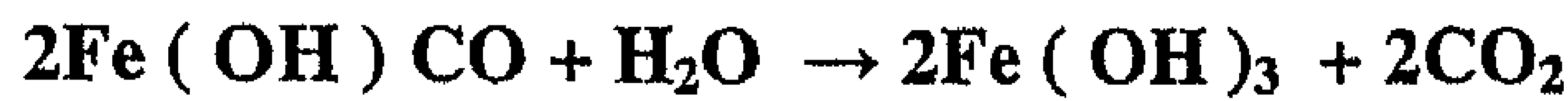


$$Fe + \frac{1}{2} O_2 + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Fe(HCO_3)_2$$

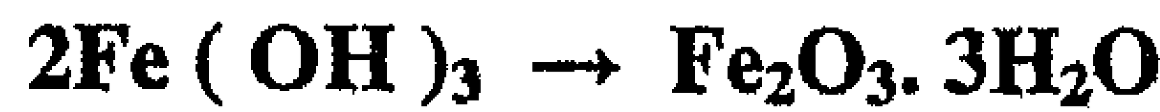
وتتأكسد بيكروبونات الحديدوز بعد ذلك إلى ملح الحديديك القاعدي ومن ثم إلى أوكسيد الحديديك المائي وغاز ثنائي أوكسيد الكربون حسب المعادلات التالية :



$$2Fe(HCO_3)_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2Fe(OH)CO_3 + 2CO_2 + H_2O$$



$$2Fe(OH)CO + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2CO_2$$



$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3.\ 3H_2O$$

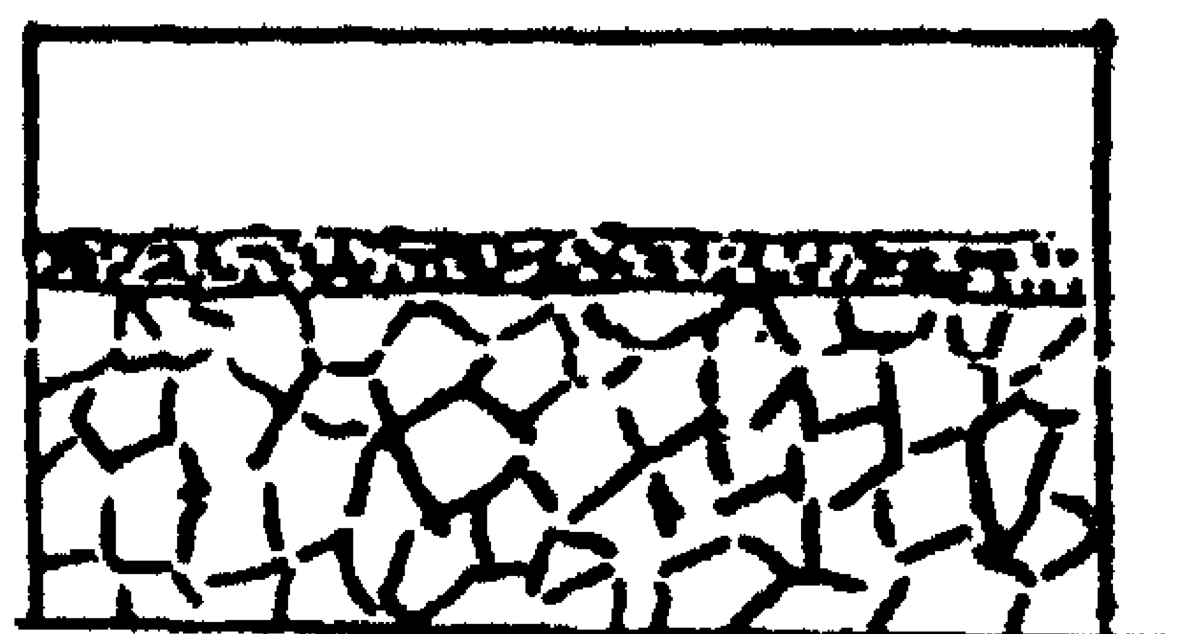
والدليل على صحة سير التفاعل الكيميائي بهذا الشكل هو احتواء صدأ الحديد دائمًا على نسبة من بيكروبونات الحديدوز والحديديك إضافة إلى أوكسيد الحديديك ولتفسير ميكانيكية الأكسدة في هذا المجال توجد نظريات متعددة ومنها كيف يتحد الأوكسجين مع المعدن .

ويمكن اعتبار تركيب المعدن على أنه ترتيب من أيونات مشحونة بشحنات موجبة ومغمورة في سحابة من الالكترونات. تشارك ذرة المعدن في تكوين السحابة الالكترونية بالكترون واحد أو أكثر من الكترونات التكافؤ الواقعة في المدار الخارجي أي الالكترونات الحرة . وتنفصل هذه الالكترونات عن ذراتها حيث تتحرك بحرية ضمن بلورة المعدن. ولوجودها تأثير على بعض خواص المعدن كالتوصيل الجيد للحرارة والكهرباء .

وقد يمتز غاز الأوكسجين بسرعة على سطح المعدن بفعل التجاذب الموجود بين جزيئات الأوكسجين وذرات المعدن وتتكون طبقة من الغاز بسمك ذرات أو أيونات نشطة تنتشر خلال الشبكية البلورية للمعدن مكونة شبكيات بلورية من الأوكسيد في نقاط مبعثرة ومتباعدة على سطح المعدن أولاً وتستمر عملية الأكسدة لتشمل سطح المعدن كليًا مكونة طبقة رقيقة من الأوكسيد .

وقد يعمل الامتزاز على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي وهو يساعد على تقارب جزيئات الغاز على سطح المعدن. والتصاق الجزيئات الممتزة على السطح وفي مواقع تحددها الطبيعة التركيبية والشكل الهندسي للمعدن. وبما أن التفاعل يحدث على السطح فإن سرعة التفاعل تزداد بزيادة المساحة السطحية للمعدن المعرض للجو .

ويبين في الشكل التالي طبقة الأوكسيد المتكونة وتغلغلها خلال بلورات المعدن .



الطبقة الأوكسيدية وتغلغلها بين بلورات المعدن

وتكون هذه العملية عند الدرجات الحرارية العادية بطيئة جدًا وتزداد بارتفاع درجة الحرارة. وهي تؤثر على سمك الطبقة الأوكسيدية وتنافذ أيونات المعدن من الداخل خلال طبقة الأوكسيد إلى السطح واتحادها مع الأوكسجين وذلك طبقًا للنظرية الأيونية للأكسدة .

ويعتمد نمو الأوكسيد على العيوب الموجودة في غشاء الأوكسيد. فعند تسخين النحاس فإن غشاء الأوكسيد المتكون أولاً ينمو بسبب انتقال أيون النحاسوز من المعدن إلى السطح خلال طبقة الأكسيد مستغلاً الأماكن الخالية. وعند السطح تجذب أيونات الأوكسيد وبواسطة الالكترونات المتواجدة عند السطح والناتجة من التبادل بين أيونات النحاسوز والنحاسيك .

وينمو غشاء أوكسيد الحديد من انتقال أيونات الأوكسيد خلال طبقة الأوكسيد من السطح إلى المعدن مستغلاً الفراغات الناتجة عن النقص في الأيونات السالبة. لذلك فإن سرعة تآكل الجو الجاف تعتمد اعتمادًا مباشرًا على خاصية التوصيل الأيوني الالكتروني للأوكسيد .

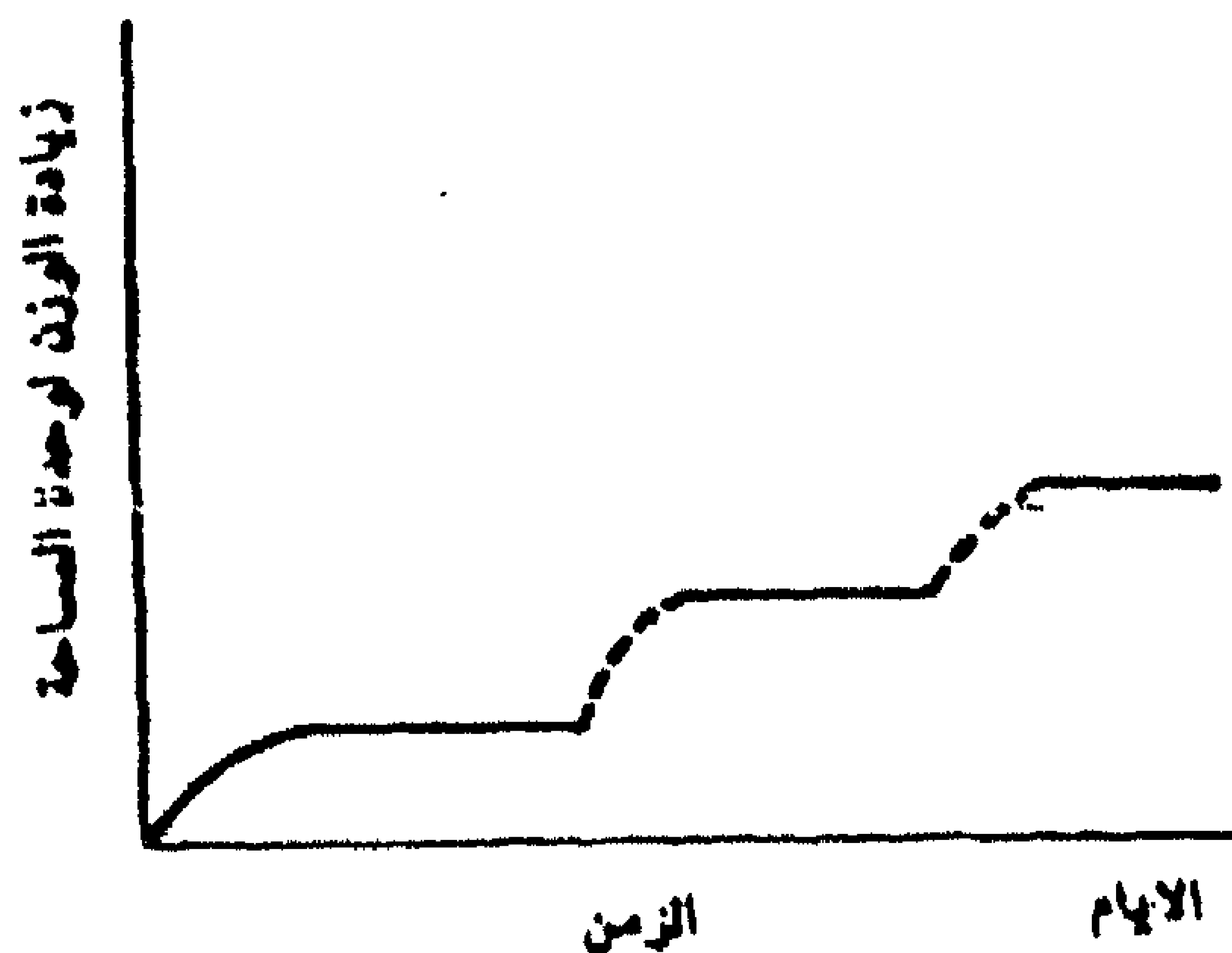
وغالبًا ما تكون التراكيب الأيونية غير منتظمة وكما في أيونات النحاسوز فنسبة أيونات النحاسوز إلى أيونات الأوكسيد ("O)في أوكسيد النحاسوز في الصيغة Cu_2O هي 2 : 1

وأن بعض المواضع في التركيب والتي يجب أن تشغلها أيونات النحاسوز هي في الحقيقة خالية ويقال عن الأوكسيد أنه غير متوازن في الصيغة النسبية Non – Stoichiometric وللحفاظ على التعادل الكهربائي الكلي يجب أن تتحول بعض أيونات النحاسوز Cu^{+} إلى أيونات النحاسيك Cu^{++} ثنائية الشحنة بحيث يتواجد أيون النحاسيك في موضعه كأينون خالٍ .

وتلعب درجة الحرارة دورًا بارزًا في تكوين طبقة الأوكسيد وسمكها. فإذا كان سمك طبقة الأوكسيد أقل من 50 انجستروم. فإن فعل جهد التلامس بين المعدن والأوكسجين الممتز يؤدي إلى تكوين مجال كهربائي قوي ويؤدي بدوره إلى زيادة سرعة تنافذ أيونات المعدن إلى سطحه وأكسدته مما يزيد من سمك طبقة الأوكسيد .

أما في حالة سمك طبقة الأوكسيد أكثر من 50 انجشترون. فإن تنافذ أيونات المعدن يعتمد اعتمادًا كليًا على درجة الحرارة ويزداد سمك الطبقة الأوكسيدية بارتفاع درجة الحرارة ويستمر التفاعل إلى أن يتحول المعدن بكامله إلى أوكسيد .

وتعتمد سرعة التأكسد اعتمادًا مباشرًا على خاصيته التوصيل الأيوني والالكتروني. مثلاً يعتبر أوكسيد الكروميك مقاومًا جيدًا للتآكل. إذ يكون غشاءًا واقيًا له ثبوته عالية. ويكون أوكسيد الألمنيوم غشاءًا واقيًا يحمي المعدن من التآكل ولا توجد احتمالات حدوث عيوب في الغشاء الواقي. ويوضح الشكل التالي العلاقة بين زيادة وزن الغشاء الواقي (الأوكسيد) لوحدة المساحة وحدة تعرض المعدن للجو .



فعند تعرض المعدن للجو تحدث زيادة سريعة في وزن الأوكسيد عند وحدة السطح. وتستمر هذه الزيادة إلى أن يتغطى السطح بالأوكسيد بصورة عامة. ويتخذ الخط البياني بعد ذلك وضعًا أفقيًا ولا تحدث زيادة في الوزن لفترة طويلة. كما تشير الخطوط المتقطعة في الخط البياني إلى حدوث تشققات في غشاء الأوكسيد مما يؤدي إلى زيادة قليلة في لوزن .

وفي بعض المناطق الصناعية التي يتواجد فيها غاز SO_2 في الهواء بنسبة أكثر من النسبة العادية يصبح تكوين الطبقة السطحية أكثر تعقيدًا وهي تحتوي على العديد من العناصر. ويستعمل الألمنيوم والنحاس والرصاص كمواد إنشائية خاصة للتسقيف. إذ يتكون غشاء من الأوكسيد على سطح المعدن يقيه من التآكل .

وتختلف الطبيعة التركيبية باختلاف المعدن. مثلاً يتكون غشاء الألمنيوم من الأوكسيد النقي. بينما يتكون غشاء الرصاص من الكربونات القاعدية. أما غشاء النحاس الأخضر فيتكون من كبريتات النحاس القاعدية أو كلوريد النحاس القاعدية في المناطق القريبة من البحر .

المجموعة الأولى :

تشمل المعادن القاعدية والترابية القاعدية أي مجموعة المعادن الخفيفة ما عدا الألمنيوم مثل الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم. يتصف ويتميز أوكسيد هذه المجموعة بأن حجمه أقل من حجم المعدن الذي تكون منه. لذلك تكون طبقة الأوكسيد المتكونة هشة ومسامية تسمح بانتشار وتخلخل غاز الأوكسجين من خلالها وتلامسه مع المعدن بحيث تستمر عملية الأكسدة وبسرعة ثابتة .

المجموعة الثانية :

تشمل المعادن الثقيلة والألمنيوم وتتصف أكاسيدها بكونها أكبر حجمًا من حجم المعدن الذي تكونت معه. وتكون طبقة الأوكسيد المتكونة صلدة وغير متساوية تمنع تسرب غاز الأوكسجين خلالها إلا بصورة. وإن وجود هذه الطبقة الصلدة يؤدي إلى انخفاض مستمر في سرعة أكسدة المعدن .

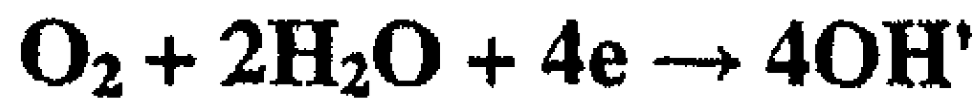
أي أن طبقة الأوكسيد المتكونة عند السطح تحمي المعدن من استمرار عملية التآكل. غير أنه بمرور الوقت كما ذكرنا يزداد سمك الطبقة الأوكسيدية وتصبح بفعل قوي الضغط الجانبي وارتفاع درجة الحرارة أكثر للتشقق. ويؤدي التشقق إلى زيادة تلامس الأوكسجين والمعدن واستمرار عملية التآكل .

التآكل الكيميائي غير المباشر :

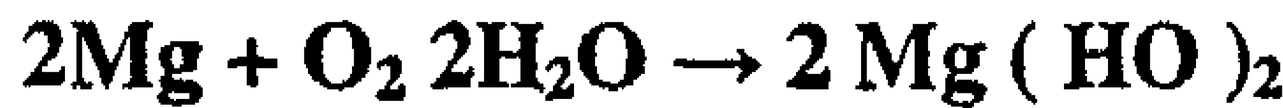
تبين أن بعض المعادن المقاومة للتآكل في الجو الجاف تفقد مقاومتها وتتآكل بسرعة في وجود الماء. وبصورة عامة تكون ميكانيكية التآكل في كل من الجو الجاف والرطب متشابهة. إلا أن بعض ظواهر التآكل الرطب مثل سرعة التآكل وتركيزه في مناطق معينة قد تدل على اختلاف ميكانيكية التآكل في الجو الجاف .



$$2Mg + 40OH' \rightarrow 2Mg(OH)_2 + 4e$$



$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH'$$



$$2Mg + O_2\ 2H_2O \rightarrow 2\ Mg\ (\ HO\ )_2$$

ويمكن تآكل الحديد في الهواء الجاف وعند درجات الحرارة العادية بطئ . ويبدأ التآكل بصورة عامة عندما تكون الرطوبة النسبية بين 60 – 90 % وتظهر بقع على سطح الحديد وتكون بمثابة مركز التآكل. ويؤدي وجود بعض الغازات كغاز ثنائي أوكسيد الكبريت إلى زيادة تآكل الحديد في الهواء .

وفي حالة وجود الرطوبة، تعمل الجزيئات الصغيرة من الشوائب كالغاز العادم أي الخام . والرماد والغبار كمراكز للتآكل أيضًا. تتميز هذه الدقائق الصغيرة بسطوح نوعية عالية وتلتصق عليها الغازات وتكون خلايا تركيزية عالية وتكون هذه الظاهرة في المناطق البحرية واضحة وتميل فيها المعادن إلى تكوين أملاحها القاعدية: هيدروكسيد الرصاص وكربوناته أو هيدروكسيد النحاسيك وكلوريده أو هيدروكسيد النحاسيك وكبريتاته .

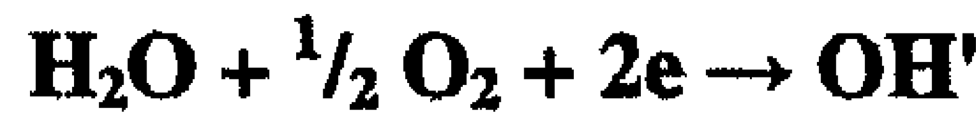
ويلعب تركيز أيون الهيدروجين في الوسط الرطب دوره البارز في علمية التآكل. ويكون تآكل الحديد على سبيل المثال في المياه الخالية من الأوكسجين قليلاً وحتى تصل الدالة الحامضية

إلى أقل من 5 . وتكون سرعة التآكل عند وجـود الأوكـسجين المـذاب وعنـد نفـس الدالـة الحامضية أكثر بكثير .

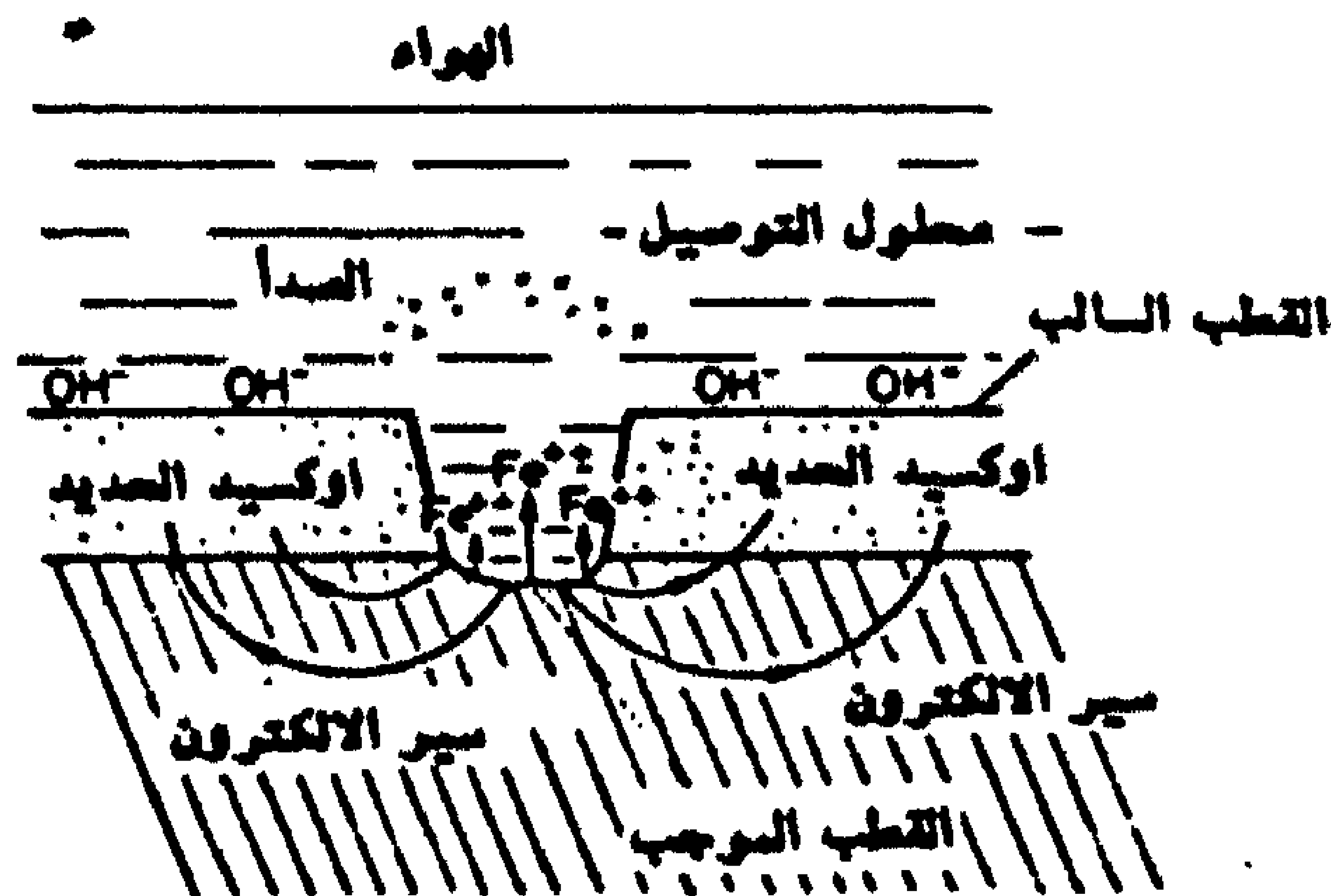
ويرتفع معدل التآكل في الوسط الحامـضي القـوي نتيجـة تحـول أيونـات الحديـدوز إلى الحديديك وكذلك في الوسط القاعدي حيث يتأكسد هيدروكسيد الحديدوز إلى الأوكسيد المائي .

ويمثل الشكل التالي خلية تآكل وهي تتكون من قطعة مـن الحديـد مغطـاة بطبقـة غـير متكاملة من الأوكسيد في وجود الرطوبة. يقـوم الأوكـسيد بفعـل القطـب الـسالب. وعنـد تعرض الحديد إلى غشاء الرطوبة في موقع أحد التشققات الموجودة في طبقـة الأوكـسيد فإنـه يتآكل. ويحدث التآكل بـالرغم مـن أن الفـرق في جهـد الأقطـاب لـيس كبـيرًا وإن خاصـية التوصيل الالكتروني لطبقة الأوكسيد منخفضة .

وعند تآكل الحديد المعرض للجو عند أحد التشققات تذهب أيونات الهيدروكـسيل إلى المحصول كـي تـضمن تفـاعلات القطـب الـسالب في تكـوين أيونـات الهيدروكـسيل مـن الأوكسجين المذاب .



$$H_2O + {}^1/_2\, O_2 + 2e \rightarrow OH'$$



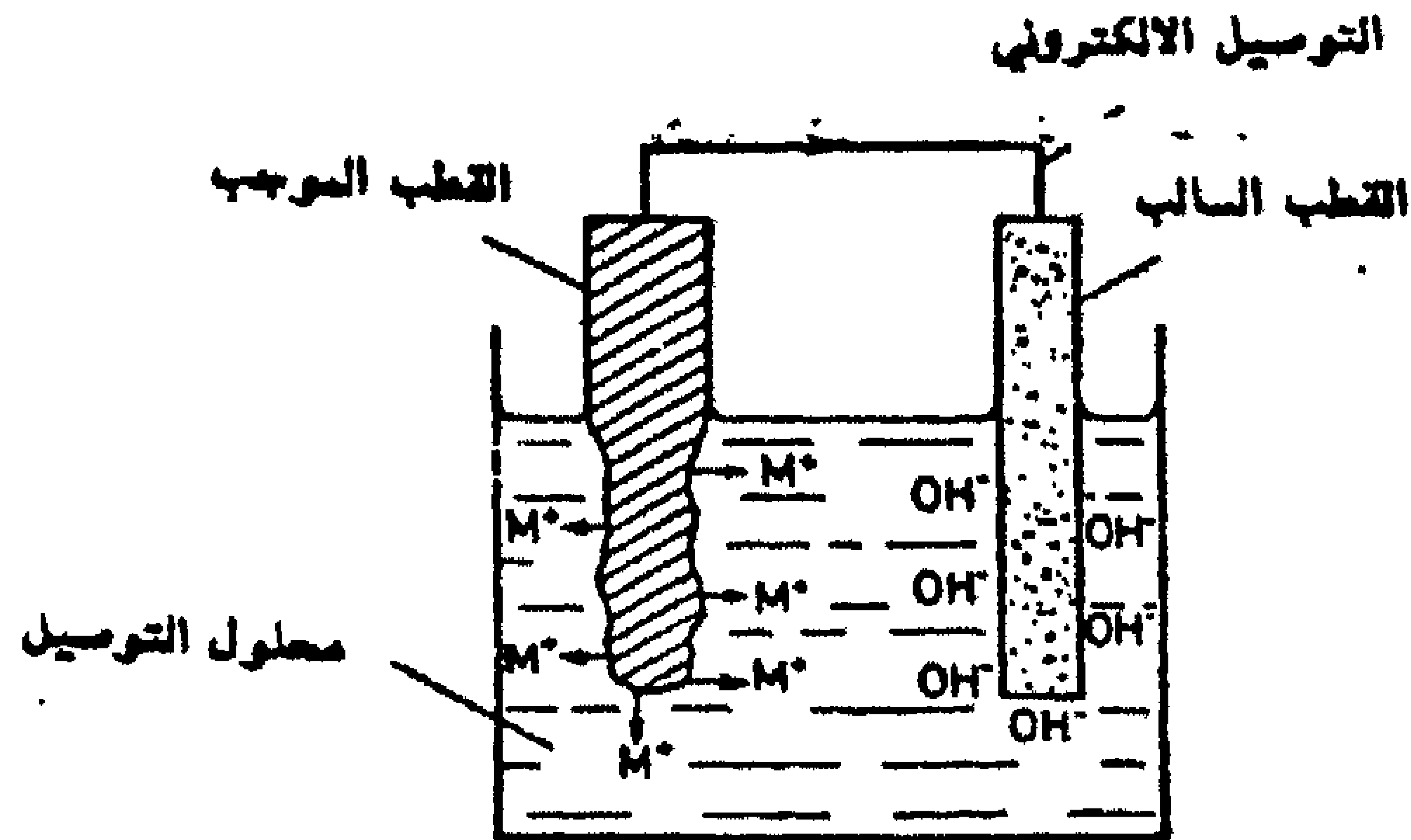
وقد لوحظ أنه عندما تكون المساحة الـسطحية للقطـب كبـيرة جـدًا كـما هـو الحـال في السطح الداخلي لخط طويل من الأنابيب يكون مدى التآكل في القطب الموجب الصغير نسبيًا

هائلاً. ويحدث أحيانًا ظهور ثقوب في الأنابيب خاصة في الأماكن التي يكون فيها غشاء الأوكسيد غير متكامل .

وكنتيجة لاستمرار التآكل يزداد تجمع أيونات الحديدوز والهيدروكسيل في المحلول ويتكون هيدروكسيد الحديدوز العديم الذوبان خاصة في المياه الراكدة. ويتأكسد هذا الراسب الجيلاتيني ببطء إلى صدأ الحديد المائي $Fe_2O_3 \times H_2O$.

وبصورة عامة يتكون الصدأ في المحاليل على مسافات بعيدة من المعدن المتآكل. ومما تجدر الإشارة إليه أن هيدروكسيد المعدن العديم الذوبان المتكون بهذه الطريقة يعمل على ملء الشقوق في طبقة الأوكسيد ويمنع التآكل. ويستند تفسير التآكل الرطب بصورة عامة على مبادئ النظرية الكهروكيميائية .

وثبت معملياً أن التآكل في الجو الرطب يسلك سلوك التفاعلات التي تحدث في الخلية الجلفانية وتتكون خلايا التآكل من أقطاب مغمورة في سائل موصل للتيار الكهربائي ومتصلة بموصل الالكترونات. وفي هذه الخلية تعمل المعدة الأكثر كهروموجبية عمل القطب الموجب كهربائيًا والذي يتآكل. وتبين من الشكل التالي الظواهر الرئيسية في خلية التآكل :



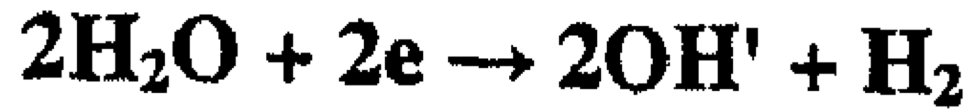
حيث نجد أنه عند القطب الموجب تترك الأيونات الموجبة المعدن إلى المحلول. وتستمر هذه العملية طالما أن الالكترونات الزائدة تسرى خلال السلك من القطب الموجب إلى القطب السالب. ويؤدي ذلك إلى تآكل معدن القطب الموجب. ويعتمد مدى التآكل على

طبيعة التفاعلات عند القطب السالب والتي تستلم وتستهلك الالكترونات القادمة من القطب الموجب .

وقد تتآكل فلزات المغيسيوم والخارصين والمنجنيز والألمنيوم والكروم بتفاعلها مع الماء النقي وحتى عند وجود الأوكسجين .



$$Mg \rightarrow Mg^{++} + 2e$$



$$2H_2O + 2e \rightarrow 2OH' + H_2$$



$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

ويمثل الهيكل الفولاذي للسفينة قطبًا موجبًا مغمورًا في محلول الكتروليتي ذي خاصية توصيل كهربائي عالية وهو ماء البحر. مثلاً يوجد توصيل الكتروني جيد بين المسمار اللولبي المصنوع من البرونز الفوسفوري القطب السالب وهيكل السفينة الفولاذي. لذلك يحدث تآكل كبير في هيكل السفينة .

ومن الأمثلة الشائعة التي تساق للتدليل على هذه الظاهرة وتفسيرها على أساس خلية كهروكيميائية هي تحطيم هيكل أحد البحوث أي السفينة المصنوع من سبيكة من النحاس والنيكل (سبيكة المونيل). والمعروف عن هذه السبيكة أنها تقاوم التآكل إلى حد كبير مما كان يوحي بعدم الحاجة إلى طلائها بل كانت تعتبر كغشاء واقي. ولكن ما حدث أنه نتيجة استعمال مسامير فولاذية في بناء هيكل السفينة .

وقد تكون خلية تآكل: القطب الموجب فيها هو الفولاذ (المسمار) والقطب السالب هو المونيل. وعند إنزال اليخت إلى البحر قام القطب السالب (المونيل) باستهلاك الالكترونات القادمة من القطب الموجب (المسامير الفولاذية) .

ويقوم ماء البحر بعمل المحلول الالكتروليني الموصل للتيار الكهربائي. وقد أدى تكوين خلايا التآكل إلى حدوث تآكل مركز من المسامير وتزحزحها من مواقعها في هيكل اليخت فتحطم وتغرق بعد إنزاله إلى البحر بوقت قصير. والتآكل الذي يحدث في مواقع اتصال الأنابيب النحاسية والبرنزية مع المحركات والمعدات والمضخات المتصلة بأحواض من الألمنيوم يشكل موضوعًا هامًا في مجال الهندسة البحرية .

وقد يحدث التآكل عندما يتكون غشاء من الرطوبة غالبًا يحتوي غالبًا على تركيز عال من الأملاح. وتتكون خلية التآكل الناتجة من سبيكة الألمنيوم (القطب الموجب) والأنابيب البرونزية (القطب السالب) وغشاء الرطوبة والوسط الالكتروليتي والموصل الكهربائي .

وهناك عدة أمثلة أخرى منها زيادة تآكل السطح الخارجي لجسم السفينة بعد معالجته بأصباغ واقية من العفنيات البحرية. إذ يحتوي العديد من هذه الأصباغ على مركبات النحاس وهناك دلائل على أن مركبات النحاس تشارك في تكوين خلية تآكل يقوم جسم السفينة فيها مقام القطب الموجب .

التآكل المصحوب بتحرير غاز الهيدروجين :

عند غمس معدنين مختلفين من حيث الزائد الهيدروجيني في محلول الكتروليت متعادل أو حامضي وتوصيل المعدنين خارجيًا يلاحظ مرور تيار كهربائي خلال المحلول عن طريق أيونات المعدن الأكثر تفاعلاً. وفي حالة غياب أيونات المعادن يتصاعد غاز الهيدروجين عند القطب السالب أي الكاثود ويستمر مرور التيار لفترة قصيرة يتجمع خلالها الهيدروجين حول المعدن النبيل أو القطب الموجب مما يؤدي إلى انخفاض جهد الخلية إلى أن يتساوى جهد القطب الموجب مع جهد القطب السالب الذي يمثل المعدن الأكثر تفاعلاً مما يؤدي إلى توقف التيار ومن ثم توقف عملية التآكل .

وبصورة عامة يعتمد تصاعد غاز الهيدروجين قبل وصول فرق الجهد إلى الصفر على تركيز أيون الهيدروجين للمحلول وجهد المعدن والجهد الزائد الهيدروجيني للمعدن. ويحدث التآكل على المعدن الذي هو بمثابة القطب السالب . ولا يحدث هذا النوع من التآكل فقط عند اتصال معدنين أو تلامسهما في وسط الكتروليتي. بل يحدث أيضًا عند سطوح كتل المعادن التي تحتوي على شوائب من معدن نبيل .

وفي حالة كون الجهد الزائد الهيدروجيني للمعدن النبيل عاليًا يحدث استقطاب بين كتلة المعدن والشوائب الموجودة فيه. ففي هذه الحالة يكون التآكل غير ملحوظ . أما في حالة كون الجهد الزائد الهيدروجيني للمعدن النبيل منخفضًا يتصاعد غاز الهيدروجين ويمنع حدوث

الاستقطاب مما يؤدي إلى تآكل كتلة المعدن . ومن خواص هذا النوع من التآكل أن سرعة ذوبان المعدن عند البداية بطيئة تكون بروزات ونخر على سطحه .

ويعتبر معدن الخارصين جيدًا لهذا النوع من التآكل. حيث يذوب الخارصين النقي في محلول حامضي مخفف ببطء شديد. ويعتبر المعدن في هذه الحالة فعالاً كهربائيًا ويكون الجهد الكهربائي الزائد كبيرًا. أما معدن الخارصين غير النقي يذوب في محلول الحامض بسرعة ويغطي تدريجيًا بطبقة من راسب أسود عديم الذوبان .

ويمكن الإسراع في ذوبان الخارصين. بالضغط بين الراسب ومعدن الخارصين فيتصاعد الهيدروجين عند سطح الشوائب. والشوائب الرئيسية الموجودة من الخارصين الخام هي القصدير أو الكربون. وكما هو معروف أن عنصر القصدير الإسفنجي يكون أقل فعالية من الخارصين ويكون الجهد الزائد الهيدروجيني له عاليًا . ويعتمد تآكل المعدن غير النقي على كيفية انتشار الشوائب في المعدن والتي يمكن تصنيفها إلى :

(أ) محلول صلب :

تمتزج الشوائب في هذه الحالة بالمعدن امتزاجًا متجانسًا مكونة طورًا واحدًا كالسبائك. وإذا كانت الشوائب من المعادن النبيلة (الخاملة) والموجودة على شكل صلب فإنها تقلل من تآكل المعدن .

(ب) مزيج غير متجانس :

تتواجد الشوائب في هذه الحالة على شكل دقائق متناثرة أو كتل معزولة في المعدن وتسبب زيادة تآكل المعدن .

(جـ) تكـون الشوائب :

في هذه الحالة يتكون طورًا جديدًا على شكل مركب جديد. ويؤدي هذا النوع من الشوائب إلى زيادة تآكل المعدن أيضًا .

وأخيرًا نستنتج أن المعادن النبيلة ذات الجهد الزائد الهيدروجيني المنخفض. هي أخطر الشوائب من حيث تآكل المعادن. أما المعادن النبيلة ذات الجهد الهيدروجيني العالي فهي تقلل

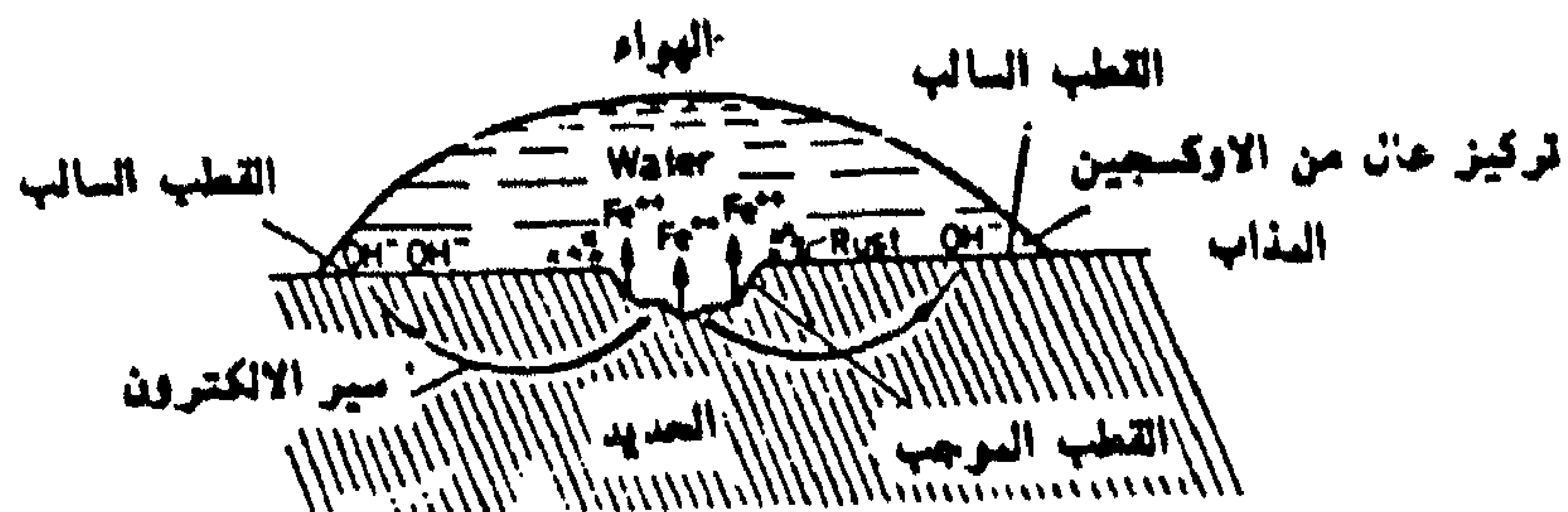
من تآكل المعادن. مثلاً الخارصين الفعال يتآكل بسهولة في حالة تواجد شوائب من النحاس أو الحديد أو القصدير أو الكربون في حين أن الزئبق يكون مع الخارصين مملغمًا يقلل من سرعة تآكل الخارصين .

التآكل بفعل تنافذ الأوكسجين :

في الخلايا التي لا يتصاعد فيها غاز الهيدروجين يكون التيار الناتج عن قطبي التآكل ضئيلاً لكنه مستمر. ففي هذه الحالة يستمر تآكل القطب الموجب فقط. وإذا توفرت في المحلول مادة مؤكسدة أو أكسجين مذاب. حيث يزيل الأوكسجين استقطاب الخلية .

واستنادًا إلى ذلك فإن قوة التيار المتولد وسرعة تآكل القطب الموجب تعتمد على سرعة نفاذية الأوكسجين إلى القطب السالب إذ يؤكسد الهيدروجين المتحمع عليه. وفي الحالات العدية تكون كمية الأوكسجين المذاب في الماء قليلة حيث معدل الإذابة حوالي **6** مليلتر / لتر عند درجة **18**° م مما يجعل سرعة تآكل القطب الموجب ضئيلة. ويمكن زيادة سرعة التآكل بإمرار تيار من الهواء في الماء أو بإضافة مادة مؤكسدة .

ومن الثابت علميًا أن جهد القطب يعتمد على طبيعة وتركيز المحلول المحيط بالقطب. مثلاً ثبت علميًا أن جهد الحديد يعتمد على تركيز الاوكسجين الذائب في المحلول المحيط به. وأن الحديد المغموس في الماء الخالي من الأوكسجين يكون أكبر كهروموجية من الحديد المغموس في الماء المحتوي على الأوكسجين .ويمثل الشكل التالي قطرة ماء مرتكزة على سطح قطعة من الحديد .



ووجد أن تركيز الأوكسجين المذاب في قطرة الماء المذاب يختلف كثيرًا من مكان إلى آخر ويكون تركيزه في طبقة الماء الرقيقة عند محيط القطرة أكبر منه عند مركز القطرة الملامس للمعدن. إذ يكون المركز بعيدًا عن الجو الخارجي الذي يمد الماء بالأوكسجين .

لهذا السبب يصبح المعدن قطبًا موجبًا عند نقطة تلامسه مع مركز القطرة. فيذوب أيون الحديدوز في المحلول وتتكون أيونات الهيدروكسيل في قطرة الماء نتيجة تفاعل القطب السالب عند محيط القطرة. ويتكون هيدروكسيد الحديدوز أيضًا فيتحول إلى الصدأ في المحلول . وإن هذه العملية تفسر تكوين دوائر أو مواقع من المركبات الناتجة عن التآكل والتي تتركز حول الثقوب في الحديد .

وعلى هذا الأساس فالماء الذي يمر خلال خزانات مفتوحة ومعرضة للجو يحتوي على الأوكسجين المذاب وبتركيز ثابت. وفي حالة تواجد مسامير مثبتة في الخزانات تتكون عندها مناطق يكون فيها الماء راكدًا مما يؤدي إلى انخفاض تركيز الأوكسجين فيها تدريجيًا وبذلك يصبح المعدن موجبًا .

وإن عدم التجانس في انتشار الهواء يؤثر تأثيرًا خطيرًا على تآكل خطوط الأنابيب المدفونة في التربة. وقد تمر هذه الأنابيب في مناطق رملية بعيدة جيدة التهوية ومناطق طينية رديئة التهوية. وحيث أن التي تمر خلالها الأنابيب رطبة وملحية فتتكون خلايا التآكل. ويكون أجزاء الأنابيب المارة بالتربة الطينية الخالية من الأوكسجين القطب الموجب ويحدث فيه التآكل .

والمعروف أن خطوط أنابيب البترول الممتدة في منطقة الشرق الأوسط يمر الجزء الأكبر منها في تربة رملية جافة غير أن جزءًا منها يمر في مناطق تحتوي على ترسبات معدنية. فتصبح هذه المناطق في مواسم الأمطار موصلة للكهرباء وعند مرور الأنابيب في مناطق يقل فيها تركيز الأوكسجين يحدث التآكل بصورة كبيرة .

وقد تتعرض الأنابيب المارة في تربة طينية للتآكل بسبب وجود بعض البكتريا التي تقوم باختزال أيون الكبريتات إلى الكبريتيد فتصبح المنطقة قطبًا سالبًا نتيجة التفاعل :



$$CaSO_4 + 8H^+ + 8e \rightarrow CaS + 4H_2O$$

تآكل القطب الموجب :

كما ذكرنا يتآكل القطب الموجب الملامس لمحلول متعادل في الخلية الكهربائية مع احتمال عدم تحرر غاز الهيدروجين أو في حالة عدم وجود عوامل مانعة للاستقطاب. وعلى سبيل المثال عند غمس صفيحتين من الخارصين في محلول كلوريد الخارصين وباستعمال جهد خارجي ولا يحدث التحلل الكهربائي إلا عندما يزيد جهد القطب الموجب قليلاً وينخفض في الوقت نفسه جهد القطب السالب قليلاً أيضًا عن جهد التوازن .

وفي هذه الحالة تنتقل أيونات الخارصين إلى القطب السالب وتترسب عليه. ويمكن تمثيل تفاعلات القطب الموجب بالمعادلات التالية :







وبما أن ناتج التآكل قابل للذوبان في المحلول فيظل التعامل مستمرًا. ولكن بسرعة قليلة نسبيًا بسبب حدوث الاستقطاب الناجم عن الزيادة في تركيز كلوريد الخارصين عند القطب الموجب .

أما في الحالات التي يكون فيها ناتج التآكل عديم الذوبان فتتكون طبقة على سطح القطب الموجب تعوق استمرار التفاعل الكيميائي مما يؤدي إلى تقليل التآكل .

وجدير بالذكر أن طبيعة الطبقة المترسبة على سطح القطب الموجب تلعب دورًا بارزًا في مدى التآكل. فإذا كانت الطبقة متماسكة وغير مسامية فإنها تسبب عزل القطب الموجب عن المحلول ويتوقف التفاعل ومن ثم التآكل تقريبًا. أما إذا كانت الطبقة إسفنجية أي مسامية فيستمر التآكل .

فمثلاً عندما يقوم الرصاص بعمل القطب الموجب في محلول كرومات الصوديوم تتكون طبقة مرئية متماسكة من كرومات القصدير على سطح صفيحة القصدير وهي تعيق عملية التآكل .

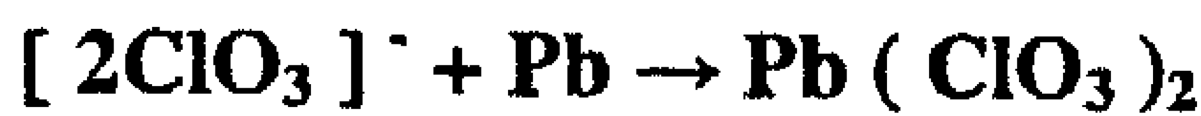
وتحدث نفس الظاهرة في حالة استعمال محلول مخفف من كربونات الصوديوم أو تتكون طبقة متماسكة من كربونات الصوديوم أو تتكون طبقة متماسكة من كربونات الرصاص على صفيحة الرصاص. ونجد أن تآكل القطب الموجب له تطبيقات واسعة خاصة في بعض

المجالات الصناعية. لذلك تستدعي الضرورة في بعض الحالات تفادي تكوين طبقات متماسكة على سطح القطب الموجب ومن أهم التطبيقات الصناعية في هذا المجال هو تحضير كربونات الرصاص القاعدية والمعروفة بالرصاص الأبيض .

يحضر هذا المركب يحضر على شكل دقائق متناهية في الصغر بواسطة عملية التحلل الكهربائي لمحلول مركز. من كلورات الصوديوم وقليل من كربونات الصوديوم. ويتآكل القطب الموجب في هذه الحالة مكونًا كلورات الرصاص التي تنفذ في المحلول مبتعدة عن قطب الرصاص حيث تتفاعل مع كربونات الصوديوم مكونة كربونات الرصاص القاعدية. وللحفاظ على تركيز الكربونات واستمرار التفاعل تضاف باستمرار كربونات الصوديوم إلى المحلول . ويمكن تفسير وتوضيح تفاعلات القطب الموجب بالمعادلات التالية :



$$2ClO_3 \rightarrow [2ClO_3]^- + 2e$$



$$[2ClO_3]^- + Pb \rightarrow Pb(ClO_3)_2$$



$$Pb(ClO_3)_2 \rightarrow Pb^{++} + 2ClO_3$$



$$Pb^{++} + CO_3 \rightarrow PbCO_3$$

وتتحلل كربونات الرصاص الناتجة مائيًا مكونة الكربونات القاعدية :



$$[PbCO_3, Pb(OH)_2]$$

وتحضير كرومات الرصاص بنفس الطريقة باستعمال كرومات الصوديوم بدلاً من الكربونات. ويستعمل تآكل القطب الموجب في عمليات الطلاء الكهربائي وتنقية المعادن بطرق كهربائية إذ يؤثر القطب الموجب على مستوى تركيز الالكترولين في المحلول .

تكوين جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب :

يتكون جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب خاصة في المحاليل القاعدية وقد يؤدي ظهور هذا الجذر إلى تكوين بعض الأكاسيد أو الهيدروكسيدات التي تترسب على سطح القطب الموجب على هيئة طبقة رقيقة جدًا لا يتعدى سمكها في كثير من الحالات سمك جزيئة واحدة أو جزيئتين .

وبسبب هذه الطبقة يصبح القطب الموجب خاملاً نتيجة عزله عن المحلول. وقد تتكون هذه الطبقة من الأوكسيد في وسط حامضي. مثلاً في حالة وجود الألمنيوم كقطب موجب في محلول حامض الكبريتيك. تتولد في هذه الحالة جذور الكبريتات والهيدروكسيل بكميات تعتمد على قوة التيار الكهربائي. وتكون العلاقة بالنسبة للكبريتات عكسية وبالنسبة إلى الهيدروكسيل طردية .

وبصورة عامة عند غمس معدن ما في مادة مؤكسدة تتكون على سطحه طبقة غير ذائبة من أوكسيده تؤدي إلى عزل المعدن عن الوسط. ولهذه الطبقة العازلة أهمية خاصة في بعض المجالات الصناعية حيث تؤدي إلى تقليل التآكل المباشر وغير المباشر .

التآكل في الوسط المتعادل :

يحدث التآكل في الوسط المتعادل عند توفر شرطين أساسين :

1- وجود الأوكسجين أو مادة مؤكسدة .

2- كون المعدن غير متجانس. ويعتبر المعدن غير نقي في الحالات التالية :

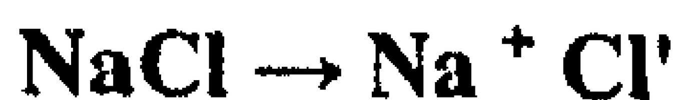
أ- أن يكون ملامسًا لمعدن آخر .

ب- أن يكون متصلاً بعنصر نبيل مصل الكربون اتصالاً كهربائيًا .

ج- أن يتواجد المعدن في سبيكة مزدوجة .

مثلاً عند ملامسة الخارصين للنحاس في محلول كلوريد الصوديوم وفي غياب الأوكسجين المذاب أو مادة مؤكسدة تذوب أيونات الخارصين ي البداية ويلتصق الهيدروجين الناتج على سطح النحاس. ويؤدي ذلك إلى توقف سريع للتفاعل نتيجة استقطاب الخلية كما هو موضح في المعادلات التالية :


$$H_2O \rightarrow H^+ + OH'$$


$$NaCl \rightarrow Na^+ Cl'$$


$$Zn + 2OH' \rightarrow Zn(OH)_2$$

أما في حالة وجود الأوكسجين أو مادة مؤكسدة. فإن الأوكسجين يزيل أي يؤكسد الهيدروجين من سطح النحاس ويستمر تآكل الخارصين ويتكون هيدروكسيد الصوديوم على

القطب الموجب أي الخارصين الذي يؤدي إلى تكوين هيدروكسيد الخارصين الذي يترسب في المحلول .

يلاحظ أن ترسيب هيدروكسيد الخارصين بعيدًا عن القطب الموجب لا يؤثر على سرعة التفاعل واستمرارية التآكل التي تعتمد على نفاذية الأوكسجين إلى القطب السالب فقط يحدث هذا النوع من التآكل بكثرة عند تلامس معدنيني بصورة مباشرة أو غير مباشرة في حالة كونهما مغمورين في سائل أو معرضين للتبلل بين وقت آخر .

وأن احتمال التآكل يكون أكبر كلما كان الفرق في قيمة جهد المعدنين كبيرًا. فمثلاً يتآكل سطح الألمنيوم الملامس للمسامير النحاسية وتتآكل خزانات وأنابيب الحديد المطلية بالخارصين عند ملامستها لسطوح نحاسية. ويعزي ذلك إلى فعل الكلفنة بين المعدنين من الحديد والنحاس .

التآكل والإجهاد الميكانيكي : Stress Corrosion :

تتكون غالبية السبائك من وحدات تركيبية غير منتظمة وتنفصل كل بلورة صغيرة أو حبة من السبيكة عن جاراتها بمناطق بينية لها تراكيب كيميائية مختلفة. وتقوم هذه المناطق بدور القطب الموجب نسبة إلى جسم السبيكة .

ويحدث التآكل بصورة عامة عند تعرض السبيكة لجو رطب وتتوزع مناطق التآكل على الحدود الفاصلة للحبات. غير أن التآكل يتركز في عدد محدود من المناطق البينية التي عليها إجهاد فيزيائي .

وقد تتعرض سبائك الخارصين والألمنيوم لمثل هذا النوع من التآكل خاصة في وجود قليل من الرصاص أو القصدير في السبيكة. لذلك تستدعي الضرورة عند تحضير سبيكة الخارصين – الألمنيوم التخلص من الرصاص والقصدير. ولحد الآن لا يوجد تفسير مقنع عن دور هذين العنصرين في زيادة سرعة التآكل .

ومثال آخر عن التآكل بفعل الإجهاد الفيزيائي هو التشقق في المراجل البخارية. فوجود قليل من كربونات الصوديوم في ماء تغذية المراجل يعمل على تكوين هيدروكسيد الصوديوم خاصة في المراجل التي تعمل عند درجات الحرارة والضغط العاليين .

وبالرغم من أن الحديد لا يتأثر بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف. إلا أن المناطق السطحية للحبات تتآكل بفعل هيدروكسيد الصوديوم المركز. ويتزايد تأثير المحلول في المناطق المعرضة للإجهاد الفيزيائي .

التآكل الكلالي Corrosion Fatigue :

تتعرض بعض المعادن أو السبائك أثناء الاستعمال إلى قوي الشد والانضغاط المتعاقبة مثل محور المحرك المروحي ومحور عربة القطار ومراجل العجلات وغيرها التي تتكسر عند وقوع إجهاد قليل عليها. وقد تتفتت كليًا عند توفر مسببات التآكل بفعل إجهاد أقل بكثير من الإجهاد العادي اللازم لكسرها. وتتعرض السبائك الفولاذية لهذا النوع من التآكل أيضًا .

ويعمل الإجهاد على تصلب مواقع صغيرة محيطة بفجوات في المعدن أو سقوف سطحية أي أن تركيب المعدن قد تشوه وأصبح أقل مرونة. وتصبح هذه المادة المتصلبة قطبًا موجبًا نسبة إلى بقية المعدن في الجو الرطب. فيتآكل القطب الموجب وتنتشر فيه شقوق داخلية أو تكسيرات سطحية خلال المعدن .

التآكل بفعل التصادم :

يعمل غشاء الأوكسيد بصورة عامة على وقاية سطح المعدن من التآكل. وقد يتعرض هذا الغشاء إلى التفتت بفعل تصادمات فيزيائية. مثل تصادمه بتيار من الماء السريع أو بتأثير الحركات الميكانيكية كالحركات الاهتزازية أو انفجار الفقاعات المفرغة والتي تتكون بكثرة بالقرب من الأجسام المعدنية المتحركة. وينتج عن التصادم تكوين خلايا التآكل الناجمة من تفتت غشاء الأوكسيد الواقي .

وقاية المعادن من التآكل :

لكل نوع من أنواع التآكل معالجة خاصة للوقاية منه اعتمادًا على طبيعة التآكل ومسبباته. إلا أن هناك طرق تقليدية عامة للوقاية منها. وقد تطرقنا وتم التأكيد على خطورة تطبيق جهود الأقطاب القياسية دون تمييز. وأن ظروف خلايا التآكل تختلف دائمًا عن ظروف قياس الجهود القياسية .

والصعوبة الأخرى التي تواجه بحوث التآكل تأتي من بطء تفاعلات التآكل وفي الوقت نفسه تجري الدراسات المعملية تحت ظروف تسريع التفاعل. وقد يكون التفاعل تحت الظروف المعملية القصيرة ليس مقياسًا دقيقًا للتآكل الحقيقي. وحتى لو عرفت طريقة ملائمة لمنع التآكل فقد يكون استعمالها على نطاق واسع مكلفًا جدًا. وقد تتحكم العوامل الاقتصادية في تطبيق الطريقة المقترحة .

ولمنع التآكل لابد من عزل المعدن عن وسط التآكل. ويمكن تحقيق ذلك بتغطية سطح المعدن بطبقة من مادة عازلة من الأصباغ أو أكاسيد وهيدروكسيدات وكربونات بعض الفلزات أو الطلاء بالمعادن غير القابلة للتآكل. وقد تتكون نتيجة التآكل المباشر طبقة رقيقة غير مسامية وعازلة تمنع استمرارية التآكل إلى درجة كبيرة وتدعى هذه الطبقات بامانعات الواقية للتآكل .

ويعتبر التآكل غير المباشر وهو تآكل كهروكيميائي من أخطر أنواع التآكل. لأن النواتج الأولية غالبًا ما تكون مواد ذائبة. وحتى في الحالات التي تتكون فيها مواد غير قابلة للذوبان فأنها تترسب على شكل طبقات متماسكة لذلك فهي لا تمنع التآكل .

مانعات التآكل :

عبارة عن مواد كيميائية تضاف إلى مزيج التآكل بحيث تؤدي إلى تكوين طبقة عازلة تعيق سير التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب أو السالب. ويتوقف تأثير مانعات التآكل على الطبيعة التركيبية للمواد وتصميمها وطبيعة التفاعلات الكيميائية المسببة للتآكل. ويمكن تصنيف مانعات التآكل بصورة عامة إلى صنفين رئيسين :

(1) مانعات القطب الموجب :

وهي مانعات تؤثر على نشاط القطب الموجب في عملية التآكل وهي على نوعين .

(أ) مانعات مباشرة : وهي تقلل أو تمنع حدوث التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب بصورة مباشرة وغير مباشرة وذلك عن طريق تكوين غشاء واقٍ بعزل القطب الموجب عن وسط التفاعل .

<u>(ب) مانعات غير مباشرة :</u> وهي مواد كيميائية تقلل أو تمنع حدوث التفاعلات الكيميائية عند القطب السالب وتؤثر هذه التفاعلات بدورها على نشاط القطب الموجب بصورة غير مباشرة تكون فعالية هذه المانعات منخفضة لذلك تكون استعمالاتها على نطاق ضيق .

(2) مانعات القطب السالب :

تشمل مانعات تؤثر على نشاط القطب السالب وهي أيضًا على نوعين :

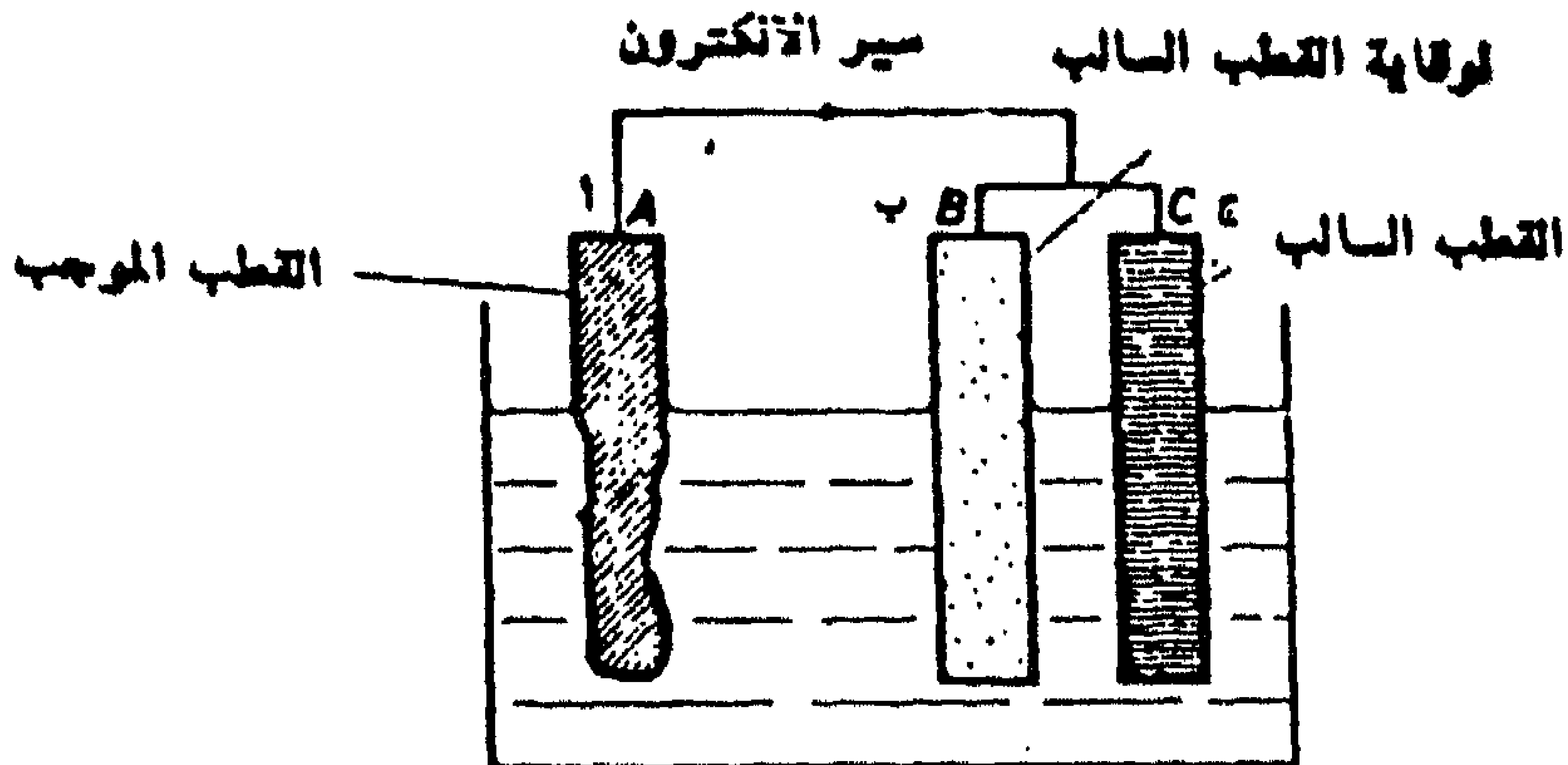
أ- مانعات تؤثر على نشاط القطب السالب بصورة مباشرة وذلك عن طريق تكوين راسب معين على سطح القطب السالب. مثلاً يمكن التحكم في تآكل الحديد في الماء بإضافة أحد أملاح المغنيسيوم والقصدير إلى وسط التآكل حيث يتكون راسب من هيدروكسيد المغنيسيوم أو القصدير والذي يترسب على سطح الحديد ويحميه من التآكل .

ب- مانعات غير مباشرة وهي تقلل أو تمنع التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب والتي بدورها تؤثر على نشاط القطب السالب. وتعتبر هذه المانعات فعالة إذا استعملت بكميات كافية .

وقاية القطب السالب والموجب :

قد تطرقنا إلى وقاية النظم التي فيها التآكل بفعل الخلايا الجلفانية. إذ توصل هذه النظم بمعدن فعال كيميائيًا يعمل كقطب موجب للنظام ومن ثم يتركز فيه التآكل .

وقد تطورت هذه الطريقة. وأول من استعمل هذه الطريقة كان همفري وافي واقترح وقاية هياكل السفن المجلفنة بالنحاس بربطها بكتل من الخارصين وكما يبين في الشكل التالي :



حيث أن (ب) و (جـ) عبارة عن قطبين في خلية التآكـل. تسرى الالكترونات من القطب الموجب (ب) إلى القطب السالب (جـ) فيتآكل القطب (ب) .

وعند إدخال تيار من الالكترونات إلى القطب (ب) من قطب آخر مثل (أ) حيث يتصل به. فيتحول التآكل من القطب (ب) إلى القطب (أ) .

وهناك طريقتان أساسيتان لإدخال الالكترونات إلى القطب (ب) .

(1) القطب الجلفاني :

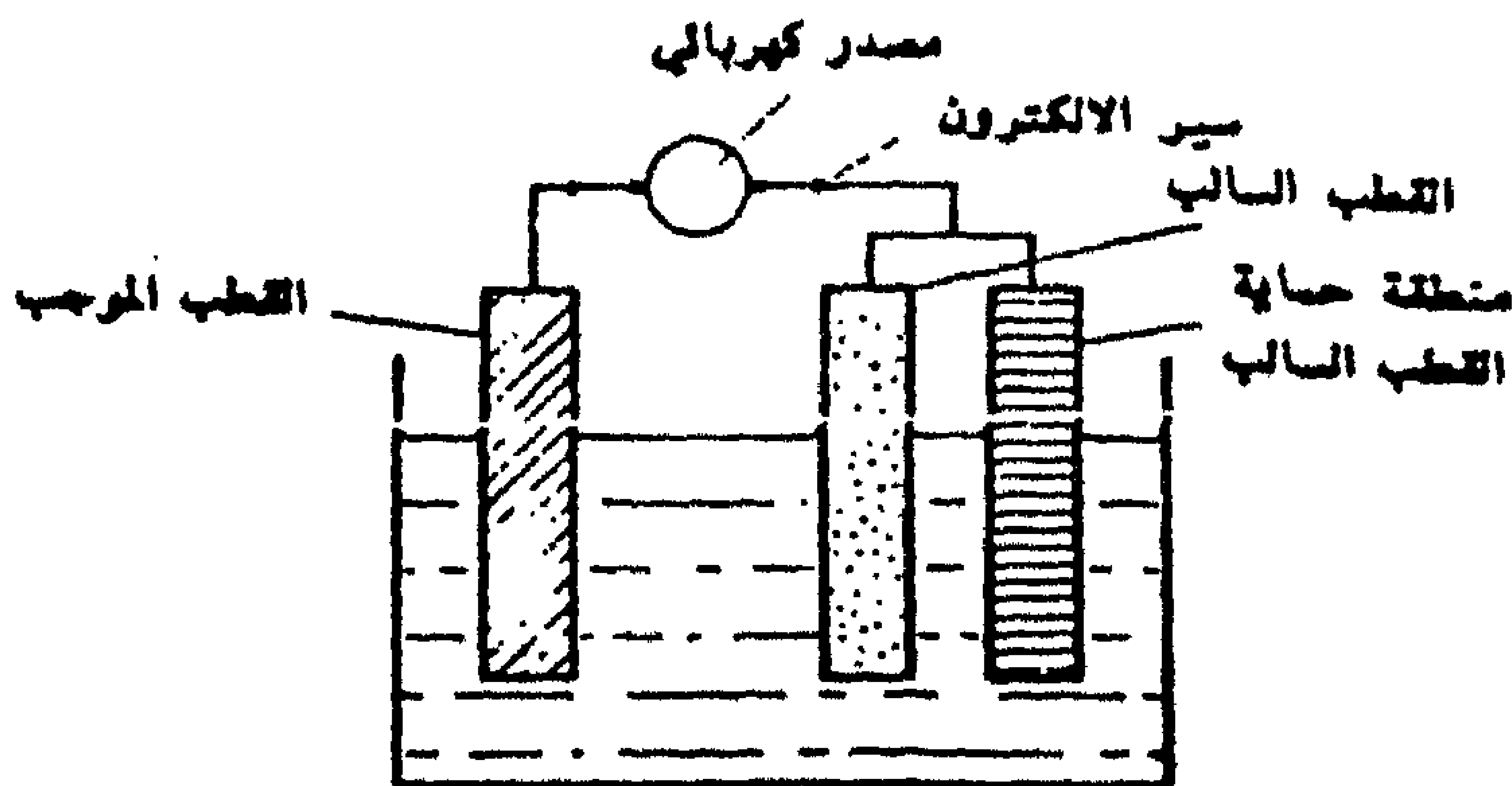
يحضر القطب (أ) من أكثر كهروموجبية من القطب (ب). فيعمل (أ) في خلية التآكل كقطب موجب ويصبح فيها ب ، ج قطبين سالبين. ومن التطبيقات في هذا المجال هي حماية هياكل السفن من التآكل. وقد استعمل الخارصين لهذا الغرض لفترة طويلة. لكن اثبتت البحوث أن الخارصين ليس بأفضل المعادن، إذ يتغطى سطحه بمركبات تؤثر على جهده ومن ثم تقلل من فعاليته .

ومن السبائك التي أثبتت كفاءتها هي سبيكة المغنيسيوم حيث أن القوة الدافعة الكهربائية لخلية المغنسيوم والفولاذ في ماء البحر ليست عالية. لكن شدة التيار الناتجة قد تصل إلى حوالي **20** أمبير. ومن عيوب هذه السبيكة أنها لا تصلح للاستعمال الداخلي. فقد يتسبب الهيدروجين الناتج في حدوث انفجارات .

لقد أثبتت الدراسات الحديثة أن الخارصين النقي جدًا أفضل من العادي . لأن نواتج التفاعل لا تلتصق بشدة بسطح المعدن، حيث تسقط بعيدًا من المعدن. ويفضل هذا النوع من المعادن لوقاية الأماكن المحصورة في السفينة، لأن التفاعل يؤدي إلى تحرير الهيدروجين .

(2) التيار الخارجي :

يمكن تزويد المعدن بالالكترونات عند توصيله بمولد كهربائي خارجي وكما في الشكل التالي :



حيث يستعمل المعدن كقطب موجب، وغالبًا ما يستعمل الحديد المقاوم الذي يذوب ويتبدل من وقت لآخر. ويمكن استعمال معدن التيتانيوم المغطي بغشاء من البلاتين. وبالرغم من كون التيتانيوم مقاومًا للتآكل في ماء البحر إلا أن استعماله كقطب موجب يؤدي إلى تفتت الغشاء الواقي. فيتآكل القطب الموجب .

وبالرغم من ارتفاع كلفة هذه الأقطاب إلا أن استعمالها يدوم لأوقات كثيرة. ويلاحظ أن القطب الموجب المستعمل في نظام التيار الخارجي يكون من المعادن غير القابلة للذوبان. تستعمل طريقة التيار الخارجي بكثرة لوقاية السفن الراسبة في الموانى، والأنهار وأرصفة الموانئ وخطوط الأنابيب الطويلة .

مانعات التآكل الشائعة :

(1) القواعد :

عند إضافة القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم إلى الماء العذب أو محاليل الأملاح فتتحول أيونات معادن هذه الأملاح الذائبة إلى هيدركسيات غير ذائبة تسلك سلوك مانعات القطب الموجب. فمثلاً عند إضافة مادة قاعدية إلى الماء العسر فإنها تؤدي إلى تعادل غاز ثنائي أوكسيد الكربون المذاب وترسيب أملاح الكالسيوم على شكل كربونات الكالسيوم .

وأن وجود القاعدة يؤدي أيضًا إلى زيادة تركيز أيون الهيدروكسيل عند القطب السالب وتؤدي هذه الزيادة بدورها إلى ترسيب كربونات الكالسيوم الضروري الذي يحمل شحنة موجب وتنجذب نحو القطب السالب ويترسب .

(2) الكرومات :

المعروف أن المواد المؤكسدة تعمل على زيادة تفاعلات القطب السالب وذلك عن طريق إزالة الهيدروجين المتكون عليه بالأكسدة. لكن تستعمل المواد المؤكسدة كمانعات القطب الموجب بتكوين غشاء من الأوكسجين عليه بعزلة عن وسط التآكل. لذلك فإن تأثير المواد المؤكسدة كمانعات التآكل يعتمد على طبيعة وظروف التفاعل .

ففي حالة استعمال المواد المؤكسدة بتركيز مخفف وفي وسط حامض فإنها تزيد من عملية التآكل بإزالتها الهيدروجين من سطح القطب السالب. أما في وجود وسط متعادل أو قاعدي فإنها تعمل على تكوين غشاء من الأوكسجين على سطح المعدن أي القطب الموجب الذي يمنع التآكل .

تعتبر الكرومات تحت الظروف الأخيرة من أقوى المواد المانعة للتآكل خاصة الحديد وبصورة عامة يمكن اعتبار الكرومات في الوسط المتعادل كمانعات التآكل للقطب الموجب أو السالب. ويمكن تلخيص مجموعة من التفاعلات التي تحدث في القطب الموجب أو السالب في وجود الكرومات بالشكل التالي:

تفاعلات القطب السالب :

1- يتحرر غاز الهيدروجين ويتجمع على سطح القطب السالب مكونًا غشاءًا واقيًا .
2- يتأكسد الهيدروجين بواسطة الكرومات مما قد يزيد من التآكل .
3- تختزل الكرومات بواسطة الهيدروجين فيتكون هيدروكسيد الكروم الذي يترسب على القطب السالب ويكون طبقة واقية .

تفاعلات القطب الموجب :

1- يذوب الحديد تدريجيًا على شكل أيونات الحديدوز .
2- تتأكسد أيونات الحديدوز بفعل الكرومات إلى أيونات الحديديك وتترسب على شكل هيدروكسيد الحديديك. وبالإضافة إلى ذلك تتكون مادة كرومات الحديديك .
3- تختزل الكرومات إلى هيدروكسيد الكروم غير الذائب والذي يترسب على سطح القطب الموجب .

المـواد العضويـة :

وتشمل المركبات العضوية ذات الفعالية العاليـة مجموعـة المركبـات التـي تحتـوي عـلى عناصر المجموعة الخامسة والسادسة في الجدول الدوري ومن أهمها النتروجين والأوكسجين والكبريت وكذلك مشتقات المركبات العضوية لعنـاصر الفوسـفور والـزرنيخ والانتيمـون وغيرها. ويتم الحصول على هذه المواد غالبًا من مصادر طبيعية حيوانية أو نباتية مثل مشتقات النتروجين الألفانية والأروماتية وهي أكثر المركبات العضوية المستعملة في هذا المجال . حيث تتأين أملاح النتروجين بحيث تتركز الشحنة الموجبة على ذرة النتروجـين. ويـؤدي ذلـك إلى ارتباط الأيونات النتروجينية بسطح القطب السالب عن طريق ذرة النتروجين .

ويتوقف مدى مفعول هذه المركبات النتروجينية في منع التآكل على :

1- قوة التجاذب التي تتكون بين أيونات النتروجين الموجبة وسطح القطب السالب .
2- عدد الأيونات النتروجينية التي تلتصق بسطح المعدن ويعتمد ذلك على طـول سلـسلة الجذر الأليفاني من المركب العضوي الأميني والتركيب الفراغـي للجـذور الأليفانيـة والأورماتية الحلقية غير المتجانسة وعلى كون ارتباطها أفقيًا أو رأسيًا على سطح المعدن .

وتستعمل المركبات الأمينية على نطاق واسع في حماية المعدات الحديدية والفولاذية من التآكل في الوسط الحامضي. ففي هذه الحالة تضاف المركبات الأمينيـة ذات الأوزان الجزيئيـة العالية نسبيًا مثلاً إلى مياه التغذية المراحل البخارية لحمايتها من التآكـل . وتـستعمل بنـزوات الصوديوم $C_6H_5CO_2Na$ بكثرة كمادة مانعة للتآكـل في أجهـزة التبريـد التـي تـستعمل فيهـا الكليسرين أو الكلايكول وكذلك ضمن مادة تغليف المعادن .

الأغشيـة الواقيـة :

عبارة عن طبقات زيتية أو صباغية أو معدنية تغطـي سـطح المعـدن لحمايـة مـن التآكـل الكيميائي الذي يحدث عند تعرض المعدن للهواء الجوي وفيه يتحول المعدن إلى أحد مركباته بفعل الأوكسجين وبخار الماء. ويعتبر تنظيف سطح المعدن وإزالة القشور العالقة بـه عمليـة ضرورية قبل الطلاء. وتنجز عملية التنظيف بطرق فيزيائية أو كيميائية .

(أ) **المعالجات الفيزيائية :**

يعتبر الحك بالأسلاك المعدنية عملية فيزيائيـة شـائعة الاسـتعمال وكلفتهـا قليلـة إلا أن كفاءتها منخفضة نسبيًا . والطريقة الأكثر كفاءة هي طريقة القذف بالحبيبات الكاشطة حيـث يعرض سطح المعدن للقذف بحبيبات حادة مثـل منـصهر البوكـسايت أو حبيبـات الفـولاذ بواسطة تيار من الهواء المضغوط .

ولهذه الطريقة عيوب منها صعوبة إعادة تجميع الحبيبات لاستعمالها مرة أخرى وصعوبة حماية العاملين إضافة إلى الكلفة العالية. وقد يستعمل اللهب لإزالة القشور العالقة بـالفولاذ إذ يعرض سطح المعدن للهب الأستيلين – الأوكسجين .

(ب) **المعالجات الكيميائية :**

وتـسمى بعمليـات تنظيـف الـسطح حيـث . يغمـس المعـدن في حمـام مـن حـامض الهيدروكلوريك أو الفوسفوريك. وعند معالجة الفـولاذ بهـذه الطريقـة يلاحـظ أن القـشور الأوكسيدية تزول بسرعة فائقة. ويذوب أوكسيد الحديديك في الحوامض ببطء شديد .

ويفسر ذلك على أساس أن الطبقة الأوكسيدية معقدة التركيب وإن سطح المعدن مغطي مباشرة من أوكسيد الحديدوز الذي يذوب في الحامض بـسرعة. وعنـد تـسرب الحـامض إلى طبقة أوكسيد الحديدوز الداخلية خلال الشقوق في الطبقة الخارجيـة والمكونـة مـن أوكـسيد الحديديك وأوكسيد الحديد المغناطيسي تذوب الطبقـة الداخليـة بـسرعة وتـؤدي إلى تفتـت الطبقة الخارجية تلقائيًا .

ويستعمل في هذا المجال أيـضًا حمـام مـن منـصهر هيدروكـسيد الـصوديوم وهيدريـد الصوديوم لإزالة القشور من سطح الفولاذ. يتكون الهيدريد خلال هذه العملية مـن إضـافة الصوديوم إلى منصهر الصودا الكاوية وإمرار غاز الهيدروجين عـلى شـكل فقاعـات خـلال المنصهر. وتستعمل هذه الطريقة بكثرة في إزالة القشور العالقة بهياكل السيارات .

ومن عيوب المعالجات الكيميائية أنه قد يصبح المعـدن عنـد اتحـاده بالهيـدروجين قـابلاً للتهشم. وتصبح قابلية سطح الفولاذ المنظف حديثًا على الأكسدة حرة أخرى عاليـة. لـذلك

من الضروري غسل سطح المعدن بمحلول حامض الفوسفوريك الذي يتفاعل مع المعدن مكونًا غشاءًا واقيًا ذا ثبوتية عالية .

تعالج الأدوات الحديدية الفولاذية الصغيرة بغمسها في صمام يحتوي على حامض الفوسفوريك وفوسفات الخارصين والمنجنيز وتسمى طريقة البركرة أي معالجة الفولاذ بطريقة باركر . تستعمل هذه المعالجة لحماية آلات التصوير والطباعة والمسامير اللولبية وغيرها من التآكل. وحتى يصبح السطح صالحًا للطلاء بالأصباغ تضاف بعض المركبات العضوية إلى صمام الفوسفات وتسمى العملية بطريقة الطلاء بالفوسفات .

ويمكن وقاية الألمنيوم من التآكل بجعل المعدن قطبًا موجبًا من خلية الكتروليتية تحتوي على حامض الكروميك بتركيز 3% في درجة 40° م ويستعمل الفولاذ كقطب سالب. تتكون في الخلية طبقة من الأوكسيد على القطب الموجب ويزداد سمكها باستمرار عملية التحلل الكهربائي. ويمكن إضافة بعض الأصباغ إلى الحمام فيكتسب الألمنيوم ألوانًا جذابة. تجري حماية سبائك المغنيسيوم بغمسها في محاليل حوامض الكروميك والهيدروفلوريك وغالبًا ما تعالج أيضًا بكرومات الخارصين لزيادة كفاءة المعالجة .

ويمكن حماية سبائك الفولاذ والكروم أو الفولاذ والموليبيد بتغطيتها بطبقة من نتريد المعدن. ويسخن الفولاذ في وجود غاز الأمونيا اللامائي وتسمى المعالجة بعملية النتردة. وهي عملية فعالة جدًا تقلل من تأثير الإجهاد ويرجع فعلها إلى حالة الانضغاط في طبقة النتردة. لكن تفاضل الميكانيكية لا يزال مجهولاً .

أنواع الأغشية الواقية من التآكل :

وتتكون الأغشية الواقية بصورة عامة من الأنواع التالية :

(أ) الأغشية الأوكسيدية :

عند تعرض الحديد للجو تتكون على سطحه طبقة رقيقة من أوكسيد الحديد تعمل كغشاء واقٍ ضد التآكل. لكن لفترة محدودة. ولتغطية الحديد بطبقة سميكة من الأوكسيد يعالج تقنيًا بغمس الحديد في محلول من الكرومات أو في منصهر نترات الصوديوم.

وتتلخص الطريقة في إمرار بخار الماء على سطح الحديد الساخن حيث تتكون طبقة سميكة من أوكسيد الحديد المغناطيسي حسب المعادلة :



$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

ويمكن حماية الخارصين أو الألمنيوم أو سبائكهما من التآكل بتغطية سطوح هذين المعدنين أو سبائكهما بغشاء من الأوكسيد. قد تتكون هذه الطبقة بصورة طبيعية عند تعرض المعدن للجو. حيث تتكون طبقة. رقيقة من الأوكسيد لها مفعول كبير في حماية المعدن ضد التآكل .

وللحصول على طبقة سميكة من الأوكسيد لابد من معالجة صناعية. ومن الطرق الشائعة في هذا المجال هذه الطريقة . وهي طريقة أنودية تتضمن غمس المعدن في حمام من محلول الكروميك. حيث يعمل المعدن في الخلية الكهربائية في الخلية تدريجيًا من الصفر إلى 50 فولت في خلال ساعة واحدة. بحيث تتكون خلال هذه الفترة طبقة سميكة من الأوكسيد على سطح المعدن .

ويمكن استعمال حامض الكبريتيك أو محلول البورات أو الأوكسالات بدلاً من حامض الكروميك. ولا يصلح هذا النوع من الغشاء الواقي في حماية الألمنيوم في الأجواء البحرية. لأن الأملاح الذائبة في مياه البحار تؤثر على الطبقة الأوكسيدية وتؤدي إلى أتلافها وبعثرتها .

ولحماية تآكل معدن المغنسيوم في السبائك تغطي السبيكة بغشاء من الأوكسيد وذلك بغمسها في محلول ثنائي كرومات الصوديوم بتركيز 10 – 20 % وعند درجة 60 – 90° م .

(ب) الأغشية الفوسفاتية :

من أهم وأحدث طرق حماية المغنيسوم ضد التآكل هي تغطيته بغشاء من مزيج الأوكسيد والفوسفات. وتتخلص الطريقة في غمس المعدن في حمام الكتروليتي من كربونات الصوديوم وفوسفاته. ويعالج المعدن بعد ذلك بالطريقة الأنودية المعروفة في محلول ثنائي كرومات الصوديوم بتركيز 10 % وفوسفات الصوديوم ثنائي الهيدروجين (NaH_2PO_4) بتركيز 2.5 % .

وتستعمل الأغشية الفوسفاتية أيضًا في حماية الحديد بطريقة (باركر) التي تتلخص من تسخين الحديد أو الفولاذ في محلول فوسفات الحديدوز أحادي الهيدروجين ($FeHPO_4$) مع كمية من حامض الفوسفوريك. ويمكن استعمال محلول من فوسفات المنغنيز أحادي الهيدروجين أيضًا .

(جـ) الأغشية الصباغية :

أستخدم الطلاء بالأصباغ لحماية المعادن لفترة طويلة من الزمن وحتى في الوقت الحاضر بالرغم من وجود طرق حديثة لوقاية المعادن من التآكل. وقد يستخدم الطلاء بالأصباغ أيضًا كوقاية إضافية. ويتكون الطلاء التقليدي من مساحيق أصباغ عالقة في زيت التجفيف الذي يحتوي على مجفف ومخفف .

ومن أهم الزيوت الطبيعية الشائعة المعروفة هي زيت بذور الكتان وغيرها وهي مركبات عضوية غير مشبعة تتفاعل مع الأوكسجين الجوي مكونة بيروكسيدات عضوية. وتعمل البيروكسيدات كعوامل مساعدة في تفاعلات البلمرة إلى اتخاذ الجزيئات لتكوين غشاء صلب مرن. ويمكن الإسراع في عمليتي الأكسدة والتجفيف بإضافة مجففات وهي أملاح أحماض عضوية مثل نفثالات الكوبالت والمنجنيز التي يحصل عليها من البترول .

والمخففات المخففة المستخدمة مثل التربنتين عبارة عن مذيبات عضوية لتخفيف مزيج الأصباغ وزيت التجفيف والمخفف حتى يمكن الحصول على غشاء رقيق متجانس من الطلاء. والتربنتين منتوج طبيعي تفرزه بعض أشجار الصنوبر. بينما المذيب المتطاير الأبيض عبارة عن مزيج من الهيدروكربونات المتطايرة ذات درجات الغليان المنخفضة الناتجة من التقطير التجزيئي للبترول .

المواد الصباغية لمنع التآكل :

تنقسم المواد الصباغية من حيث مفعولها لمنع التآكل إلى نوعين :

النـــوع الأول :

يقتصر مفعوله على الحماية الفيزيائية وذلك باستعمال غشاء واقٍ ضد نفاذية الرطوبة، مثـل غاز البيوتين ويفضل إضافة الجير الحي بنسبة 2% إلى الغاز ويدعي المزيج بمحلول (سميث) .

النـوع الثانـي :

يعمل على تكوين غشاء رقيق من الأوكسيد بالإضافة إلى مفعوله الفيزيائي ويحتوي هذا النوع على مواد مانعة للتآكل. وتحتوي المواد الصباغية غالبًـا عـلى مخضبات أي مـواد ملونـة للحصول على لون معين أو لزيادة متانة الأغـشية الـصباغية. أو لكليـهما. ويمكـن اسـتعمال مركب النترو سليلوز الذي يكون غشاءًا صلبًا يعد تطاير المذيب العضوي .

ولبعض المخضبات مفعول المانعات. ومن أهـم المواد الصباغية المستعملة لحماية الفولاذ هي الأوكسيد الأحمر الذي يحتوي على أوكسيد الحديديك. ويستعمل أيضًـا الرصاص الأحمر الذي يحتوي على أوكسيد الرصاص. ويعتبر الرصاص الأحمر مع زيـت بـذر الكتـان أفـضل أنواع طلاء الزينة غير أن دوره لمنع التآكل غير معروف. وقد يتكون هيدروكـسيد الرصـاص في منطقة القطب السالب على سطح الفولاذ. وقد يتفاعل هذا المركب مع أيونات الحديـدوز لتكوين هيدروكسيد الحديديوز ثم الحديديك الذي يمنع تفاعل القطب الموجب .

ولغرض الحماية بشكل أفضل يغطي المعدن أولاً بغشاء من الرصاص الأحمـر ومـن ثـم بطبقة من الأوكسيد الأحمر وذلك لحماية الرصاص الأحمر من تأثير الكبريت ولزيـادة الحمايـة الميكانيكية للفولاذ. ولا يستعمل الرصاص الأحمر في طلاء الألمنيوم بـل يـستعمل بـدلاً منـه طلاء يحتوي على أكاسيد الحديد أو الألمنيوم والخارصين .

وتحتوي بعض المواد الصباغية على مادة الكرومات عـلى شـكل كرومـات القـصدير أو كرومات الخارصين أو الباريوم وهي تستعمل كمانعات التآكل في تغطية الحديد. وقد تستعمل مستحضرات الزينة على شكل محلول مزدوج. يحتوي أحـدهما عـلى حـامض الفوسـفوريك وعمله هو خدش المعدن وتحسين خاصية التصاق الطلاء بسطح المعدن .

ويحتوي المحلول الآخر على محصبات من كرومات الخارصين مع راتنجات صناعية مثل بوليمير بيتورول الفينيل **Polyvinyl butyrol** إذ يتحول الراتنج السائل إلى غشاء صلب عند

مزجه بمحلول الحامض. وتطلي خطوط الأنابيب الفولاذية المدفونة في التربة بطلاء من قار الفحم أو بيتومين البترول ممزوجًا مع مسحوق التلك (Talc) أو مسحوق البوميس (Pumice) بنسبة قد تصل إلى 30 % .

يتميز طلاء البيتومين بقلة قابليته للتهشم. بينما يتميز غطاء القار بقوة التصاقه بسطح الفولاذ. وغالبًا ما تستعمل لفائف من الصوف الزجاجي لتغطية سطوح الأنابيب بعد طلائها. ويزيد هذا الطلاء من حماية القطب السالب إذ يقل استهلاك القطب الموجب الخارجي في حالة طلاء الأنابيب .

وتتحلل الطلاءات عند درجات الحرارة المرتفعة. غير أن طلاء راتنجات السليكون تقاوم الدرجات الحرارية العالية التي قد تصل إلى 550° م. ومن الطلاءات السليكونية المثالية. الطلاء المكون من 16 % راتنج السليكون و 40 % صدأ الخارصين و 20 % أوكسيد الخارصين مع كمية قليلة من الجرافيت والسليكا .

كما تستعمل الطلاءات السليكونية في تغطية السطوح الساخنة مثل أنابيب المداخن المعدنية وطلاء الأسطح الفولاذية عند درجات الحرارة الاعتيادية. وهي تتميز بأنها طاردة للرطوبة .

(د) الأغشية المعدنية :

إن تغطية المعدن بغشاء من معدن نبيل تعتبر من أفضل الطرق ضد التآكل. وبما أن التغطية النبيلة باهضة التكاليف لذلك تستخدم معادن شبه نبيلة مثل النحاس والخارصين والنيكل والكادميوم والقصدير والرصاص والكروم. وتوجد ثلاث طرق تقنية رئيسية للتغطية المعدنية وهي :

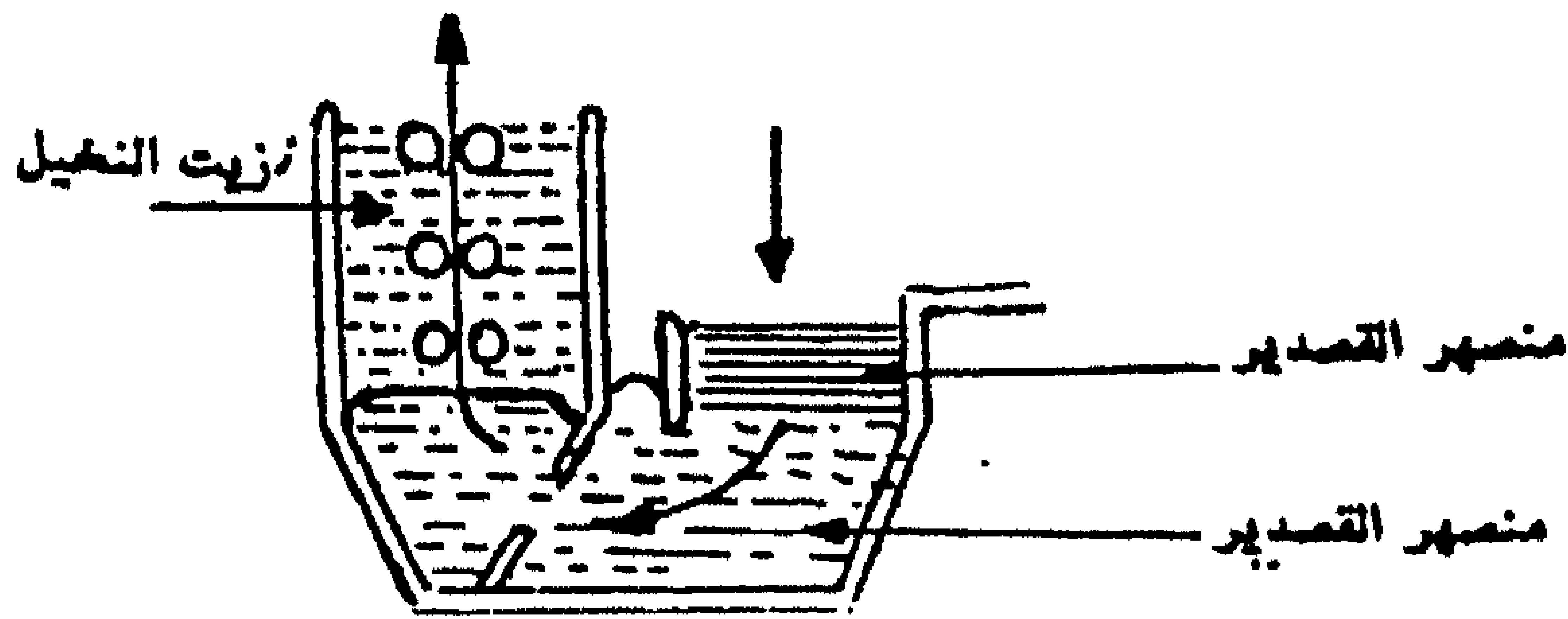
(1) طريقة الجلفنة :

لتغطية الحديد مثلاً بغشاء من الخارصين. ينظف سطح الحديد جيدًا ومن ثم يمرر الحديد النظيف خلال حمام من منصهر الخارصين. تؤدي هذه المعالجة إلى تكوين طبقة رقيقة من سبيكة الحديد والخارصين على سطح الحديد وتتكون فوق هذه الطبقة أيضًا طبقة من الخارصين النقي التي تلتصق التصاقًا وثيقًا بالحديد من خلال طبقة السبيكة .

وتتوقف صلاحية الغشاء المعدني من الخارصين لمنع التآكل على سمك طبقة الخارصين وكذلك على طبيعة الجو الذي تتعرض له. مثلاً تستمر صلاحية هذه الطبقة إلى حوالي 25 سنة في المناطق الريفية و 10 – 15 سنة في ضواحي المدن والمناطق الصناعية و 5 – 15 سنة في المناطق البحرية .

(2) طريقة التغطية بالقصدير :

يتصف القصدير بمقاومة عالية للتآكل لذلك يستعمل الرصاص على نطاق واسع في تغطية العلب المعدنية المستخدمة لحفظ المواد الغذائية ويمثل الشكل التالي حمامًا لتغطية المعدن بالقصدير .



تشبه طريقة التغطية بالقصدير إلى حد كبير طريقة الجلفنة حيث يستعمل القصدير المنصهر بدلاً من الخارصين. وتتضمن العملية تنظيف صفائح الحديد بغمسها في محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف أو في محلول حامض الكبريتيك المخفف عند درجة 75° م. تمرر صفائح الحديد بعد ذلك خلال منصهر كلوريد القصدير أو مزيج من كلوريدي القصدير والألمنيوم .

ومن ثم نمرر في منصهر القصدير وبعده في ضاغطات اسطوانية دوارة لتوزيع القصدير المنصهر على سطح الحديد بشكل متجانس. وتكون الضاغطات مغمورة في زيت النخيل الذي يمنع أكسدة القصدير المنصهر. ويبلغ سمك طبقة القصدير حوالي مايكرونين .

(3) طريقة الطلاء الكهربائي :

تتضمن تغطية المعدن بغشاء واقٍ من معدن نبيل بعملية التحلل الكهربائي. ويعتبر معدن الفضة من أقدم المعادن المستخدمة في عمليات الطلاء الكهربائي خاصة لطلاء الأدوات المنزلية وأدوات الزينة .

ومن عيوب الطلاء بالفضة في هذا المجال هو أن الغشاء يفقد لمعانه بسرعة ضد وجود أبخرة الكبريت حيث تتكون طبقة سوداء من كبريتيد الفضة. ولمنع هذه الظاهرة ترسب على طبقة الفضة غشاءًا رقيقًا جدًا من معدن الروديوم أو البليديوم فوق طبقة الفضة .

وكان النحاس من المعادن التي كانت شائعة الاستعمال في الطلاء الكهربائي. لكن في الوقت الحاضر يستعمل على نطاق ضيق وتغطي بطبقة ثانية من معدن آخر أكثر مقاومة للتآكل مثل النيكل .

ويعتبر النيكل من أهم المعادن المستخدمة في عمليات الطلاء. ويمكن ترسيبه كهربائيًا على الحديد والنحاس من محلول كبريتات النيكل أو كبريتات النيكل الأمونية . تحتوي المحاليل الحديثة للطلاء بالنيكل على كبريتات وكلوريد النيكل بحيث تثبت الدالة الحامضية لها في حدود 6.3 (pH) بواسطة حامض البوريك كمادة منظمة. ولزيادة كفاءة الطلاء بالنيكل في منع التآكل يجب أن تكون طبقة الطلاء سميكة ومتماسكة لا تتخللها مسامات .

ومن أحدث الطرق للطلاء بالنيكل هو الترسيب الآلي لمزدوج النيكل والكوبالت في محاليل تحتوي على كبريتات النيكل والكوبالت في وجود حامض الفورميك أو الفورمالدهايد. ويكون الغشاء الناتج ذا بريق ولمعان وقد أدخل حديثًا معدن الكروم في عمليات الطلاء الكهربائي وأصبح من أهم المعادن المستعملة لهذا الغرض. لأنه معدن صلب ذو مقامة عالية للتآكل .

يترسب الكروم في عملية الطلاء في محلول حامضي الكروميك وفي وجود حامض الكبريتيك لكن طلاء الفولاذ قد يؤدي إلى تفتت المعدن بسبب تصاعد غاز الهيدروجين. ويمكن استعمال النيكل في الطلاء. إلا أن الطلاء بالنيكل له بعض العيوب منها فقدان لمعان السطح وظهور بقع من الصدأ بالقرب من المسامات الموجودة في طبقة الطلاء. فالنيكل يعمل

كقطب سالب نسبة إلى الفولاذ الذي يتآكل من تعرضه لجو رطب وقد جرت المادة أن يغطي الفولاذ بطبقة من النحاس ثم بطبقة من النيكل قبل تغطيته بالكروم. ويمكن إجراء عملية الطلاء بالمعدن بطريقة الرش. ففي هذه الطريقة يدخل سلك المعدن إلى أنبوب النفخ ويتعرض إلى لهب الأستيلين – الأوكسجين حتى ينصهر ثم ينفخ بالهواء المضغوط فيخرج المعدن على شكل رذاذة .

إن الأغشية الناتجة عن الرش تكون مسامية ولا توفر الوقاية اللازمة من التآكل لذلك تغطي سطح الغشاء بطبقة من الصمغ لسد المسامات. ومن مميزات طريقة الرش أن إعادة الطلاء بالصبغ يكون بعد مدة أطول بكثير من الصباغة التقليدية .

ويصبح الطلاء بالرش أكثر كفاءة في حالة تنظيف سطح المعدن أما بطريقة القذف أو اللهب. وتجري عملية الرش مباشرة بعد عملية التنظيف كما تجري عملية الطلاء بالصبغ بعد الرش مباشرة أيضًا .

كما تطلي أدوات المصانع الفولاذية برشها بالألمنيوم وترش الأدوات الفولاذية المستعملة في بناء الجسور بالخارصين. وبالرغم من الاتفاق على طبيعة دور الخارصين الذي يعمل كقطب موجب نسبة إلى الفولاذ في خلية التآكل غير أن دور الألمنيوم لا يزال موضع جدال. إذ أن غشاء الألمنيوم يغطي بطبقة من الأوكسيد. فيقوم المعدن بدور القطب السالب نسبة إلى الفولاذ .

وقد ثبت بالتجارب أن الطلاء بالألمنيوم يحمي الفولاذ من التآكل خاصة في وجود أيون الكلوريد. ويجب الملاحظة أن الوقاية بطريقة حماية القطب السالب باستخدام قطب موجب خارجي تتطلب أن تسري كمية كبيرة من التيار خلال خلية التآكل. فتسري الالكترونات بسهولة كبيرة من الألمنيوم إلى الفولاذ حتى في حالة كون الألمنيوم مغطي بطبقة من الأوكسيد .

ولكن انتقال التيار خلال المحلول يعتمد على تركيز الملح المذاب. لذلك فإن الألمنيوم يحمي الفولاذ في البحر بشكل فعال. بينما تكون الحماية غير فعالة إذا كان الفولاذ مغموسًا في ماء عسر ذي قابلية توصيل منخفضة .

وتطلي الأدوات الفولاذية الصغيرة بالخارصين أو الألمنيوم وذلك بتسخينها بعد تنظيفها في مزيج من مسحوق المعدن والأوكسيد مثل طلاء الفولاذ بطبقة من الخارصين بتسخينه عند حوالي 380^{o} م في مزيج من غبار الزنك وأوكسيده .

مانعـات التآكـل المؤقتـة :

قد تخزن بعض الأدوات المعدنية لفترة طويلة أو تنقل وهي معبأة لمسامات بعيدة. تعتمد وقاية هذه الأدوات من التآكل على مبدأين أساسين هما التخلص من غشاء الرطوبة المسبب للتآكل ومنع تكوين خلايا التآكل بالفعل الجلفاني . ويعتبر الماء العدو الرئيسي للتآكل. إذ أن أي انخفاض ولو كان بسيطًا في درجة حرارة الجو الرطب يؤدي إلى تكوين غشاء من الماء على سطح المعدن البارد نسبيًا. ومن أنسب طرق الحماية من التآكل تحت هذه الظروف هو خزن المعدن في أماكن مغلقة فيها مواد مجففة مثل جيل السليكا. وهو نوع خاص من السليكا يحضر بتسخين الراسب الناتج عن إضافة حامض الهيدروكلوريك إلى محلول الزجاج المائي Na_2SiO_3. وأن السليكا المحضرة بهذه الطريقة تمتص بخار الماء بقوة .

وقد توضع المادة المجففة في أكياس من قماش قطني وتعلق قرب الأدوات والأجهزة المعدنية مثل البنادق التي يمكن وقايتها عند نقلها بالسفن بالكوكون COCOn في عبوات بلاستيكية. يستعمل الطلاء بالزيوت المعدنية للوقاية المؤقتة من التآكل حتى في الجو الرطب. لكن يجب تنظيف هذه الأدوات المعدنية قبل طلائها تنظيفًا جيدًا بغمسها في بخار ثلاثي كلوريد الأثيلين المغلي. ويستعمل الزيت على شكل محلول في مذيب عضوي مثل اللانولين المذاب في الكحول. إذ يتبخر المذيب تاركًا غشاء بلاستيكيًا من الهيدروكربون فوق سطح المعدن. ولإنجاح هذه الطريقة يجب الحفاظ على نظافة المعدن قبل الطلاء .

وتتوفر في الوقت الحاضر مواد متطايرة تستعمل كمانعات للتآكل في الأدوات المعدنية المغلفة. وتسمى هذه المواد بالمانعات الغازية أو مانعات التآكل المتطايرة. وأن معظم هذه المركبات عبارة عن مركبات أمينية مع أحماض ضعيفة مثل نتريت الهيكسامين ثنائي الحلقة وكربونات الهيكسامين الحلقي .

وتعتبر بنزوات الصوديوم إحدى مانعات التلامس الفعالة جدًا. وتتميز هذه المادة بضغط بخاري منخفض وبقائها صالحة للاستعمال لمدة طويلة جدًا وهي تستعمل في معالجات الورق المستعملة في لف الأدوات المعدنية كما تستعمل هذه المانعات لوقاية أسطوانات المحركات ذات الاحتراق الداخلي وذلك بمزجها مع مذيب عضوي . حيث يتكون طبقة واقية بعد تبخير المذيب العضوي. وبما أن هذه المانعات تتبخر بالتسخين بسهولة فلا تصاب جدران الأسطوانات بأذى عند تشغيل المحرك في وقت لاحق. وتحدث الوقاية نتيجة اتحاد أيونات النتريت والبنزوات مع أيونات المعادن المتكونة عن التآكل وبما أن النتريت مادة مؤكسدة فإنها تكون طبقة واقية من الأوكسيد .

الأسئلـــــة

1- أذكر أهم العوامل التي تؤثر على تآكل المعادن ؟

2- وضح بالشرح والمعادلات عملية التآكل الكيميائي المباشر ؟

3- اكتب بالتفصيل عملية التآكل الكيميائي غير المباشر ؟

4- اكتب مذكرات علمية واضحة عن كل من :-

أ- التآكل المصحوب بتحرير غاز الهيدروجين .

ب- التآكل بفعل تنافذ الأوكسجين .

ج- تكوين جزء الهيدروكسيل عند القطب الموجب .

5- بين بالشرح والمعادلات التآكل في الوسط المتعادل ؟

6- اشرح أنواع التآكل وطرق وقاية المعادن من التآكل ؟ ثم أذكر أهم مانعات التآكل ؟

7- وضح بالشرح والتحليل مانعات التآكل الشائعة وكذا الأغشية الواقية ؟

الملاحق

جدول رقم (1)
الوحدات الأساسية لنظام SI

الكمية	رمزها	الوحدة	رمزها
الطول	l	متر	m
الكتلة	m	كيلو جرام	kg
الزمن	t	ثانية	s
التيار الكهربائي	I	أمبير	A
درجة الحرارة	T	كلفن	K
كمية المادة	n	مول	mol
شدة الضوء	I_v	شمعة	cd

جدول رقم (2)

الكمية	رمزها	الوحدة	تعريف الوحدة بنظام SI	
القوة	F	نيوتن	N	$kg\ m\ s^{-2}$ $= J.\ m^{-1}$
الضغط	P	باسكال	Pa	$kg\ m^{-1}\ s^{-2}$ $= N\ m^{-2}$
الطاقة	E	جول	J	$kg\ m^{2}\ s^{-2}$
القدرة	P	واط	w	$kg\ m^{2}\ s^{-3}$ $= J\ s^{-1}$
الشحنة الكهربائية	Q	كولوم	C	A . S
فوق الجهد الكهربائي	V	فولت	V	$Kg\ m^{2}\ s^{-3}\ A^{-1}$ $= J\ A^{-1}\ s^{-1}$
المقاومة الكهربائية	R	أوم	Ω	$kg\ m^{2}\ s^{-3}\ A^{-2}$ $= V\ .\ A^{-1}$
المواصلة الكهربائية	c'	سيمنس	s	$A^{2}\ s^{2}\ m^{-2}\ kg^{-2}$ $= A\ V^{-1}$
السعة الكهربائية	C	فراد	F	$A^{2}\ s^{4}\ kg^{-1}\ m^{-2}$ $= A\ s\ V^{-1}$
التردد		هرتز	Hz	s^{-1}
كثافة الدفق المغناطيسي		تيسلا	T	$kg\ s^{-2}\ A^{-1}$ $= Vs\ m^{-2}$
الانتروبي	S	–	-	$JK^{-1}\ mol^{-1}$
معدل السرعة	r	–	-	$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$
ثابت معدل السرعة	k	عد الرتبة		$m^{3n}\ mol^{-n}\ s^{-1}$
طاقة التنشيط	E	–	-	$J\ mol^{-1}$
معدل سرعة التصادم	z	–	-	$m^{-3}\ s^{-1}$
منتوج الكم	Ø	–		بدون وحدة

جدول رقم (3) بادئات أجزاء ومضاعفات واحدة SI

البادئة	الرمز	العامل	البادئة	الرمز	العامل
da	dcca	10	dcci	d	10^{-1}
h	hector	10^{2}	centi	c	10^{-2}
k	kilo	10^{3}	milli	m	10^{-3}
M	mega	10^{6}	micro	µ	10^{-6}
G	giga	10^{9}	nano	n	10^{-9}
T	tera	10^{12}	pico	p	10^{-12}
P	peta	10^{15}	femto	f	10^{-15}
E	exa	10^{18}	atto	a	10^{-18}

جدول رقم (4)

الكمية	الوحدة	رمزها	تعريفها بوحدة SI
الطول	انكستروم	A	10^{-10} m = 10^{-1} nm
الحجم	اللتر	1	10^{-3} m^{-3} = dm^{3}
الضغط	ضغط جو	atms	1.013 × 10^{5} N m^{-2}
	ملم زئبق	mmHg	1.333 × 10^{2} N m^{-2}
طاقة التنشيط	سعره	cal	4.184 J
درجة الحرارة	درجة مئوية	c^{o}	T = (t + 273.15) K
اللزوجة	بواز	P	10^{-1} kg m^{-1} s^{-1}
التركيز		مول لتر$^{-1}$	10^{3} mol m^{-3} = mol dm^{-3}.

جدول رقم (5)
الثوابت الفيزياوية بوحدات SI

الثابت	الرمز	القيمة والوحدة
سرعة الضوء	C	2.998×10^{8} m s^{-1}
مجاوزية الفراغ	μ_o	$4\pi \times 10^{-7}$ kg s^{-2} C^{-2}
مجاوزية العازل	ε_0	8.854×10^{-12} A^{2} kg^{-1} m^{-3}
شحنة الالكترون	$e = F/N_4$	1.602×10^{-19} C
كتلة الالكترون	m_c	9.109×10^{-31} kg
وحدة الوزن الذري	u	1.660×10^{-27} kg
قوة التجاذب	G	6.673×10^{-11} N m^{2} kg
التعجيل الأرضي	g	9.807 m s^{-2}
الحجم المولاري للغاز المثالي بدرجة صفر مئوي وضغط جو واحد		2.271×10^{-2} m^{3} mol^{-1}
ثابت بولتزمان – ستيفان	σ	5.669×10^{-8} W m^{-2} K^{-4}
ثابت بولتزمان	$k = R/N_4$	1.381×10^{-23} J K^{-1}
ثابت بلانك	h	6.626×10^{34} J.s
ثابت أفوجادروا	N_A	6.023×10^{23} mol^{-1}
ثابت فراداي	$F = N_A$	9.649×10^{4} C mol^{-1}
ثابت الغاز	$R = N_A k$	8.314 JK^{-1} mol^{-1}

جدول رقم (6)
قيم التوصيل الأيوني المكافئ لبعض الأيونات في الماء بدرجة 25م.

λ^-_o	الأيون	λ^+_o	الأيون
197.8	OH^-	349.8	H^+
76.35	Cl^-	38.66	L^+
78.20	Br^-	50.10	Na^+
76.0	I^-	73.52	K^+
71.34	NO_3^-	77.80	Rb^+
55.84	BrO_3^-	77.30	Cs^+
40.75	IO_3^-	62.1	Ag^+
67.3	ClO_4^-	73.5	NH^+_4
40.9	Ac^-	74.7	Tl^+
55.4	F^-	53.06	Mg^{2+}
54.5	IO_4^-	59.50	Ca^{2+}
64.6	ClO_3^-	50.46	Sr^{2+}
54.6	HCO_3^-	63.64	Ba^{2+}
44.5	$HOCO_2^-$	54	Cu^{2+}
39.8	$ClCH_2CO_2^-$	53.7	Ni^{2+}
41.8	$CNCH_2CO_2^-$	53.5	Co^{2+}
35.8	$C_2H_5CO_2^-$	53.1	Mn^{2+}
32.6	$C_3H_7CO_2^-$	59.0	Zn^{2+}
40.2	$HCO_2CO_2^-$	52.7	Cd^{2+}
32.3	Benzoate$^-$	69.45	Pb^{2+}
74.15	Ox^{2-}	69.6	La^{3+}
80.0	SO_4^{2-}	69.35	Nd^{3+}
99.1	$Fe(CN)_6^{3-}$	69.9	Ce^{3+}
83.6	$P_3O_9^{3-}$	99.2	$Co(NH_3)_6^{3+}$
113.1	$Fe(CN)_6^{4-}$	44.9	$N(CH_3)_4^+$
93.7	$P_4O_{12}^{4-}$	32.6	$N(C_2H_5)_4^+$

جدول رقم (7)

التوصيل المكافئ لبعض الأيونات في الميثانول بدرجة 25م.

الأيـــون λ_o^-		الأيـــون λ_o^+	
40.2	F^-	143	H^+
52.35	Cl^-	39.5	Li^+
56.5	Br^-	45.6	Na^+
61	I^-	53	K^+
61	NO_3^-	57.4	Rb^+
70	ClO_4^-	62.3	Cs^+
60	CNS^-	50.3	Ag^+
36.5	Ph_4B^-	60.5	Tl^+
47	picrate$^-$	59	NH_4^+
60	Ca^{2+}	69	Me_4N^+
59	Sr^{2+}	54	Et_4N^+
60	Ba^{2+}	44	$n-Pr_4N^+$
59.6	Zn^{2+}	39.4	$n-Bu_4N^+$
57.4	Cd^{2+}	57.6	Mg^{2+}

جدول رقم (8)

بعض الثوابت الفيزيائية للمذيبات الالكتروليتية عند درجة 25م.

المذيـب	الكثافـة	ثابـت العزل	اللزوجـة (بواز)
الماء	0.99707	78.5	0.00893
الكحول المثيلي	0.7866	32.6	0.00545
الكحول الإثيلي	0.7851	24.3	0.0109
البنزين	0.87368	2.275	0.0060
الدايوكسان	1.0280	2.213	0.01196
ثنائي كلوريد الإثيلين	1.2453	10.13	0.00785
البيريدين	0.9779	12.0	0.00882
الأسيتون	0.7845	20.7	0.00304
النايتروبنزين	1.1986	34.5	0.01811
الأسيتونايترايل	0.7767	36.7	0.00344
الفورماميد	1.1292	109.0	0.0330
حامض الكبريتيك	1.8255	110.0	0.2454
سيانيد الهيدروجين	0.6900 (18م)	118.3 (18 م)	0.00206 (18 م)
الأمونيا	0.6826 (-34 م)	22 (-34 م)	0.002558 (-34م)

المصطلحات العلمية

Amalgam	ملغم
Amber	كهرمان
Anode	أنود
Buffer Solution	محلول منظم
Calomel Electrode	قطب الكالومل
Cathode	كاثود
Ceramic	خزفي
Concentration Cell	خلية تركيزية
Concentration Polarization	استقطاب تركيزي
Conductor	موصل
Daniell cell	خلية دانيال
Decomposition Voltage	فولتية التحلل
Electric cell	خلية كهربائية
Electrochemical Series	السلسلة الكهروكيمياوية
Electrochemistry	الكيمياء الكهربائية
Electrolysis	التحلل الكهربائي
Electrolyte	الكتروليت
Electromotive Force	القوة الدافعة الكهربائية
Electrovalence	التكافؤ الكهربائي
End Point	نقطة المعايرة النهائية
Equivalence Point	نقطة التكافؤ

Flexibility	مرونة
Free Energy	الطاقة الطليقة
Fuel Cell	خلية وقود
Galvanic Cell	خلية جلفانية
Glass Electrode	قطب الزجاج
Glazed	مزجج
Impregnation	تشبيع
Indicator	كاشف
Insulator	عازل
Mica	الميكا
Mobility	حركية
Over voltage	الجهد الزائد
pH Meter	مقياس رقم الهيدروجين
Plastics	اللدائن
Polarization	استقطاب
Potentiometer	مقياس فرق الجهد
Potentiometer Method	طريقة قياس فرق الجهد
Reactivity	فعالية كيميائية
Reference Cell	خلية مرجع
Resin	راتينج
Reverse Cell	خلية عاكسة
Reversible Cell	خلية انعكاسية
Rheostat	ريوستات
Salt Bridge	جسر ملحي
Semi – Conductor	شبه موصل

Soda Glass	الزجاج العادي
Standard Cell	خلية قياسية
Standard Electrode Potential	الجهد القطبي القياسي
Standard Weston Cell	خلية وستن القياسية
Storage Battery	بطارية خزن أو مركم
Strength	متانة
Switch	مفتاح كهربائي
Titration	معايرة
Total Acidity	الحامضية الكلية
Transformer	محول
Corrosion	التآكل
Mechanism	ميكانيكية
Electrochemical potential	الجهد الكهروكيميائي
Over potential	فرط الجهد الكهروكيميائي
Corrosion Inhibitors	مانع التآكل
Equibifrium Potential	جهد التوازن
Saturated Calomel Electrode	قطب كلوريد الزئبقوز المشبع
Galvanic Corrosion	تآكل جلفاني
Over voltage	فوق الجهد
Galvanic Cells	خلية جلفانية
Local Action	الفعل الموضعي
Pitting Corrosion	تآكل تنقري
Austenitic Steel	فولاذ لا يصدأ
Stress	شد
Platelet	لويحة

Shaking	اهتزاز
Tapping	نقر
Flexing	لوي
Corrosion Fatigue	تآكل الإجهاد
Anodizing	طريقة الأنودية
Passive Film	طبقة واقية
Corrosion Product	نتاج التآكل
Hydrated Oxide	الأكسيد المائي
Concentration Cell	خلية تركيزية جلفانية
Calvanization	جلفنة
Galvanized	مجلفن
Marcasite	كبريتيد الحديد الأبيض
Stray Current	تيار كهربائي شارد
Red Water	الماء الأحمر
Silica Gel	جل السليكا
Caustic Embrittlement	انشطار المعدن بسبب الصودا الكاوية
Interganular Corrosion	تآكل بين حبيبات المعدن
Blistering	انتفاخ
Hydrogen Embrittlement	أو الانشطار بسبب الهيدروجين
Desalting	إزالة الملح
Anti – freeze solution	محلول يقاوم التجمد
Surface – active chemical	مادة كيميائية ذات فعالية سطحية
Acid pickling	تنظيف المعدن بمغطس حامضي
Descaling	إزالة القشور المتكونة من مركبات معدنية
Rosin Amine	أمين راتينج القلفونية

Vapour Phase Inhibitor	مانع التآكل للطور البخاري
Grease	دهن شحمي
Dezincification	نزع الخارصين
Null point Detector	مكشاف نقطة الخمود الكهربائي
Limestone	كاربونات الكالسيوم
Sediment	راسب
Scale	قشور
Sacrificial Anode	القطب الموجب الذائب
Cathodic protection	الحماية الكاثودية أو السالبة
Transmission Line Tower	برج نقل الكهربائية
Hot enamel	المينا الحارة
Trailing Platinum – Clad Siler	الفضة المغطاة بالبلاتين
Protective Coating	الطلاء أو الغطاء
Curing	عملية إنضاج
Sand blasting	تنظيف بالسقع الرملي
Zinc-rich Primer	طبقة أولية غنية بالخارصين
Service Life	فترة الاستخدام
Primer	الطلية الأولية
Topcoat	الطلية الفوقية
Oil Coatings	أغطية الزيت
Alkyed coatings	أغطية الألكيد
Phenolic Coatings	أغطية الفينولات
Baking for Curings	عملية تجفيف بالحرارة
Asphalt Coatings	أغطية الإسفلت
Coal Tar Coatings	أغطية قار الفحم

Epoxy Ester Coatings	أغطية أستيرات الأبوكسي
Chlorinated Rubber Coatings	أغطية المطاط الكلوري
Zince-rich Coatings	أغطية غنية بالخارصين
Pigmented	مخضبة
Sacrificial Protection	الحماية بالأنود الذواب
Vehicle	سائل حمل الدهان
Epoxy Resin	راتينجات الأبوكسي
Urethane Coatingo	أغطية اليورثين
Vinyl Coatings	أغطية الفينيلات
High-Temperature Coatings	أغطية مقاومة للدرجات الحرارة العالية
Metallized Coatings	أغطية الرش المعدني
Wetting	الترطيب
Inhibitive Pigment	صبغة مانعة
Erosion	تعرية ميكانيكية
Chalking	ظاهرة الطباشير
Peeling	التجرد القشري
Flaking	التقشر
Delamination	الانفصال إلى طبقات رقيقة
Mill Scale	قشور المصنع
Blistering	التبثر أو التنفط
Weak electrolyte	الكترولیتات ضعیفة
Strong electrolyte	الكترولیتات قوية
Ostwald Viscometer	أنبوبة أوستولد
Capillary tube	أنبوبة شعرية
Double refraction	انكسار مزدوج

Anions	أيونات سالبة
Cations	أيونات موجبة
Saturated Vapour	بخار مشبع
Fractionation tower	برج تجزئة
Dry battery	بطارية جافة
Aniso tropic	بلورة غير منتظمة الخواص
Isotropic	بلورة منتظمة الخواص
Conductimetric titration	معايرة بالتوصيلية
Polymorphism	تعدد الصور
Symmetry	تناظر
Lead storage battery	خلية الخزن الرصاصية
Miscible liquids	سوائل ممتزجة
Surface tension	شد سطحي
Activation energy	طاقة التنشيط
Surface energy	طاقة سطحية
Faraday	فاراداي
Potential difference	فرق الجهد
Activity	فعالية
Faraday first law of electrolysis	قانون فاراداي الأول في التحلل الكهربائي
Faraday Second law of electrolysis	قانون فاراداي الثاني في التحلل الكهربائي
Law of mass action	قانون فعل الكتلة
Nernest law of distribution	قانون ترنست للتوزيع
Henry slaw	قانون هنري
Hydrogen standard pole	قطب الهيدروجين القياسي
Cathode	قطب سالب (الكاثود)

Anode	قطب موجب (الأنود)
Pyknometer	قنينة الكثافة
Electro motive force	قوة دافعة كهربائية
Coloumn	كولوم
Viscosity	لزوجة
Inhibitors	مثبطات (ممانعات)
Electrolytic solutions	محاليل الكتروليتية
Non electrolytic solutions	محاليل غير الكتروليتية
Promoters	محفزات
Arrhenius equation	معادلة أرهينوس
Poiseuille	معادلة بوازلي
Refractive index	معامل انكسار
Resistance	مقاومة
Specific resistance	مقاومة نوعية
Electrolytic conductors	موصلات الكتروليتية
Crystalline	مواد بلورية
Amorphous	مواد غير بلورية
Ion product	ناتج أيوني

المراجع

1- «الكيمياء الكهربية، أسسها وتطبيقاتها» . د. محمد محمد الصاوي . ديوان المطبوعات الجامعية – الجزائر 1991 .

2- «الحركيات والكيمياء الكهربائية» د. عبد المجيد محمد الدباع، د. بنان أحمد عقراوي – دار الكتب للطباعة والنشر – جامعة بغداد 1992 .

3- «الكيمياء الحركية والكهربية» أ.د. محمد مجدي واصل – دار النشر للجامعات – روكسي – القاهرة 2003 .

4- «الكيمياء الكهربية» أ.د. جلال محمد صالح – جامعة دمشق 1994 .

5- «أسس الكيمياء الفيزيائية» أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة 2004 .

6- «أسس الكيمياء الصناعية» أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة 2004 .

7- «كيمياء البوليمرات» أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة 2005 .

8- «أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية» أ.د. محمد مجدي واصل – مجموعة النيل العربية – القاهرة 2006 .

9- «أسس الكيمياء الغروية» أ.د. محمد مجدي واصل – مجموعة النيل العربية – القاهرة 2006 .

10- «أسس الكيمياء التحليلية» أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة 2005 .

11- Z.G – Alus . " Fundamentals of Electrochemical Analysis John wiley and sons , 1996 .

12- A.K. Vijh . " Electrochemistry of Metals and Semiconductors, Marcel Dekker , Inc ., 1993 .

13- B.E. Conway and J.O'M Bockris, " Modem Aspects of Electrochemistry, No 11 , Plenum Press 1995 .

14- M. Whitfield and D. Jagner " Marine Electrochemistry " John Wily and Sons , 2001 .

15- P. Delahay " New Instrumental Methods in Electrochemistry " Inter – Science Publishers , Inc., 4^{th} . Ed . 1995 .

16- R.N. Adams " Electrochemistry at solid Electrodes " Marcel Dekker, In . 2002 .

17- E. Gileadi , E. Kiowa – Eisner and J. Penciner, " Interfacial Electrochemistry " Addison – Wesley co. ltd . 2003 .

المحتويات

المحتويات	الصفحة

المحتويات	الصفحة

المحتويات	الصفحة

المحتويات	الصفحة

المحتويات	الصفحة

المحتويات -	الصفحة

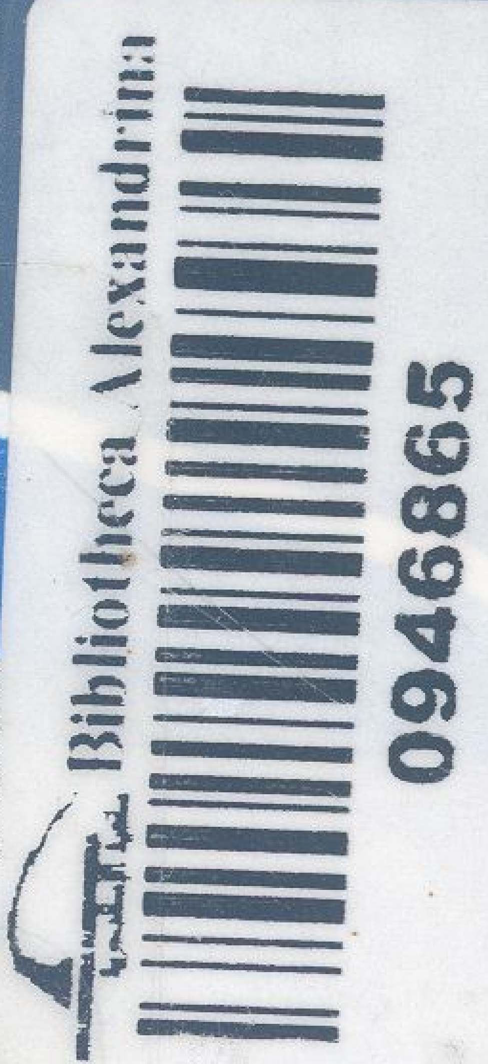
المحتويات	الصفحة

المحتويات	الصفحة

تم بحمد الله وعونه



0124142709 - 35610061





الناشر
دار طيبة للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية
23 شارع الفريق محمد إبراهيم متفرع من مكرم عبيد
مدينة نصر - القاهرة ج . م . ع
تليفـون : 22725312 - 26706912 - 22725376 (20)